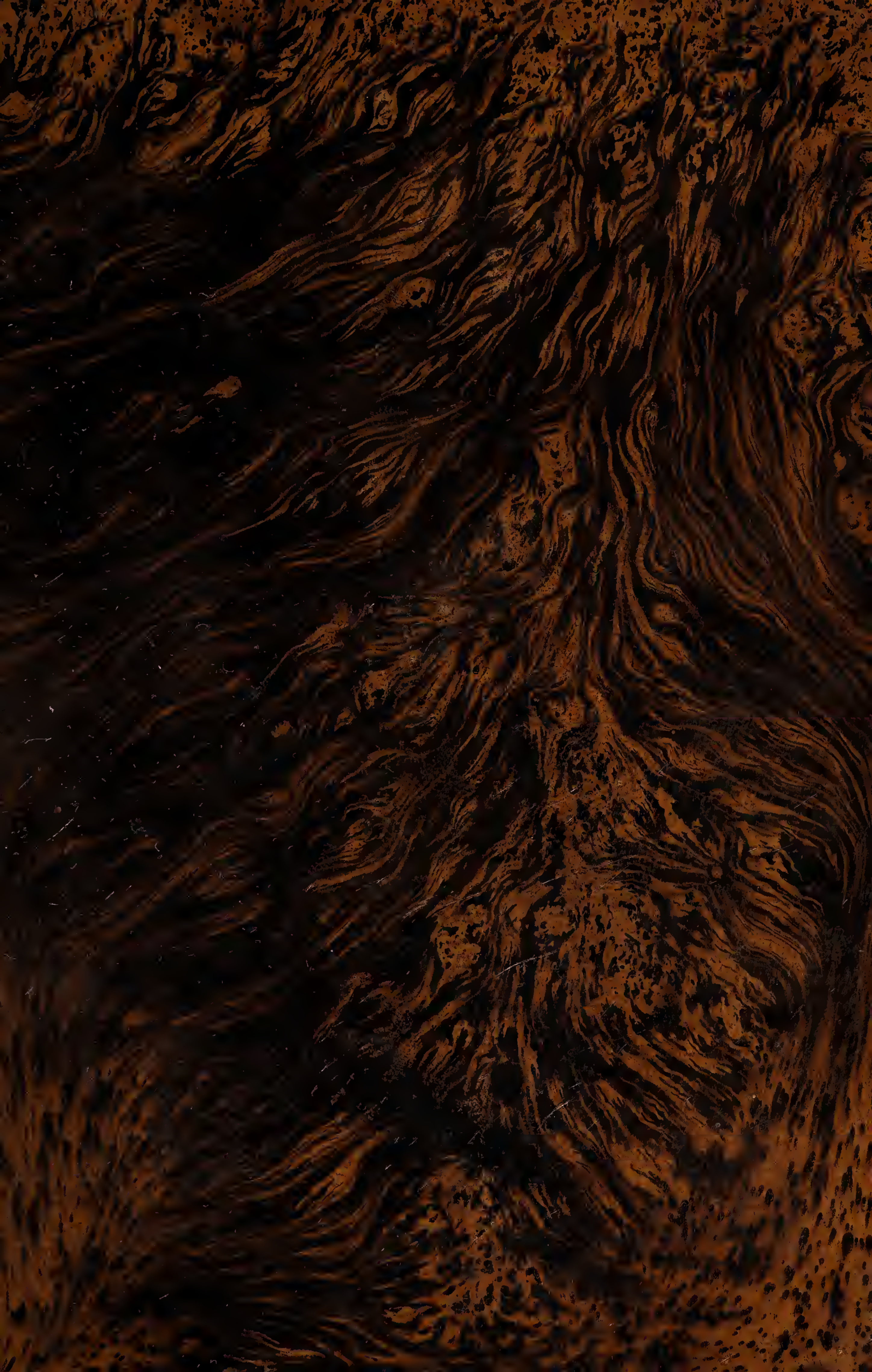
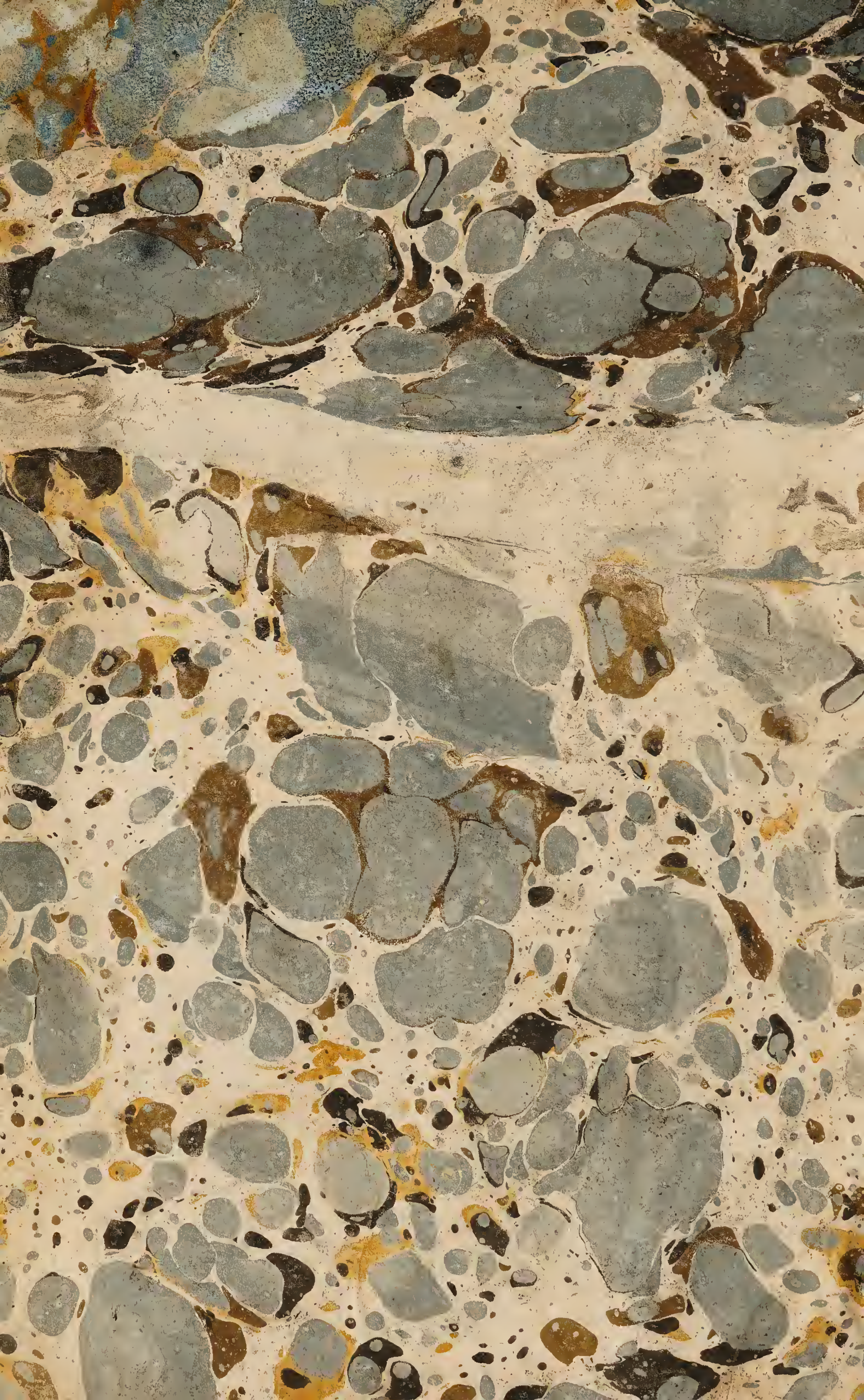
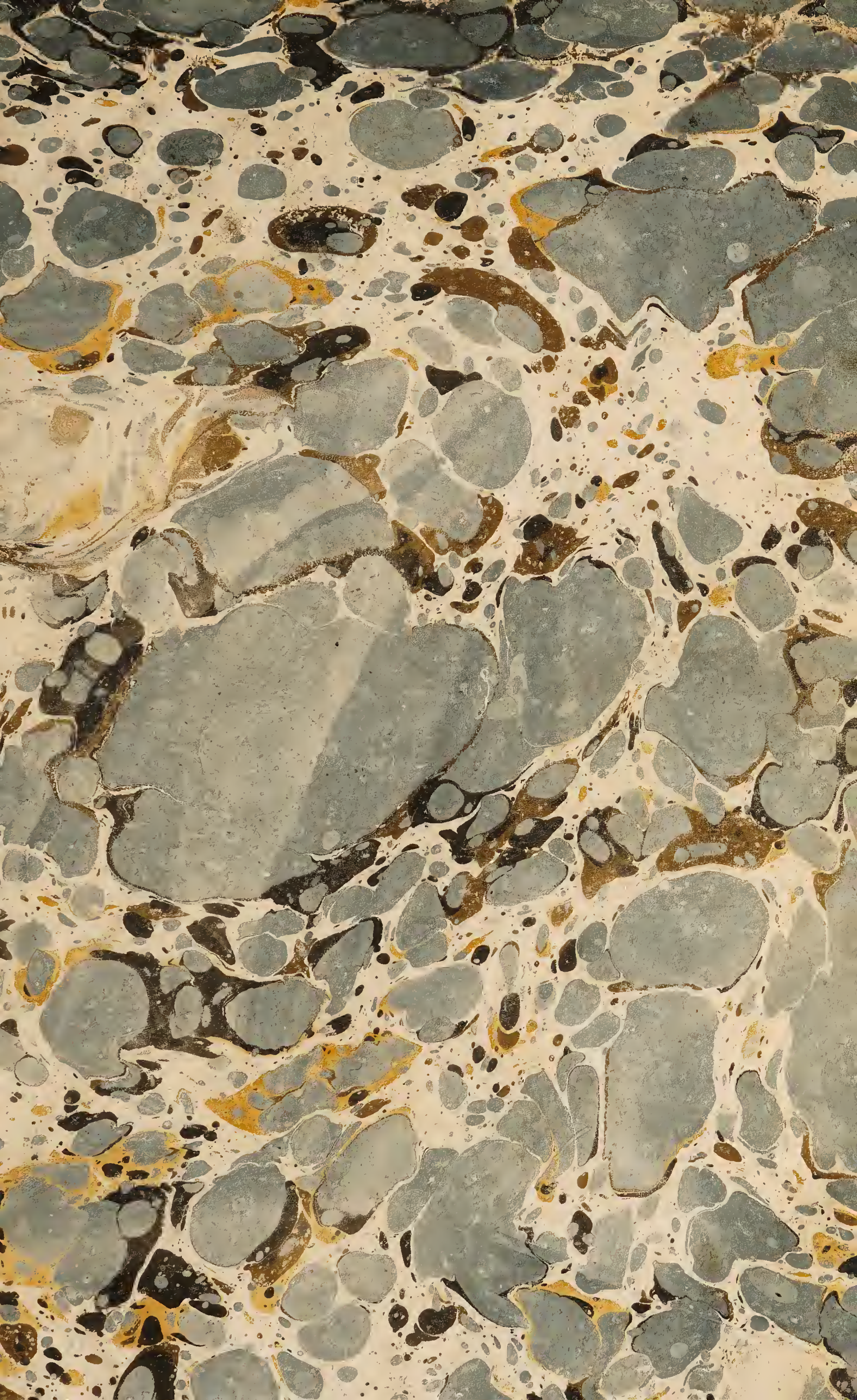






DUMAS.

TRATADO DE QUIMICA APLICADA A LAS ARTES,

escrito en francés

POR

M. DUMAS,

REPETIDOR DE LA ESCUELA POLITÉCNICA, PROFESOR DE QUÍMICA DEL ATENEO, CORRESPONSAL DE LA ACADEMIA DE TURIN, etc., etc.

y traducido al castellano

POR

DON LUCIANO MARTINEZ.

TOMO VI.

MADRID.

ESTABLECIMIENTO TIPOGRAFICO DE D. BENITO HORTELANO.
Pasadizo de San Ginés, núm. 3.
1847.


WELLCOME
HISTORICAL
MEDICAL
LIBRARY

TRATADO

DE

QUÍMICA APLICADA Á LAS ARTES.

LIBRO OCTAVO.

2901. El objeto de este libro consiste principalmente en dar á conocer las sustancias orgánicas consideradas bajo un punto de vista puramente químico. Es una tarea muy penosa el trazar la historia de estos cuerpos, en el momento en que cada dia se hacen nuevos descubrimientos y modificaciones importantes en este ramo de nuestros conocimientos. Así no es posible hacer otra cosa que unas clasificaciones provisionales, y si en este laberinto de la ciencia, tan oscuro todavía, nos tomamos algunas veces la libertad de arreglar de algun modo las ideas, solo es á título de indicaciones propias

para fijar la atencion de los químicos principiantes que desean un fundamento para sus investigaciones.

Se entienden por sustancias orgánicas las materias químicas definidas que se encuentran enteramente formadas en los séres organizados, ó que provienen de estos por unas modificaciones que cada dia nos enseñan variaciones nuevas.

Estas materias estan definidas cuando gozan la propiedad de cristalizar regularmente, ó de formar combinaciones cristalizables, y cuando poseen la facultad de volatilizarse á un término fijo.

En general, estas materias se dividen en

Binarios........	carburos de hidrógeno. óxidos de carbono. azoturos de carbono.
Ternarios.......	oxi-carburos de hidrógeno. carbo-azoturos de hidrógeno.
Cuaternarios...	formados de carbono, de oxígeno, de azoe y de hidrógeno.

Algunas veces se vienen á juntar con estos últimos elementos otros como el azufre, el fósforo, el cloro, etc.

2902. Al trazar la historia de estas materias definidas que componen esencialmente la química orgánica propiamente dicha, es dificil evitar el apoderarse de algunas atribuciones de la fisiologia vegetal ó animal que deberian reservarse para la historia de todas las sustancias organizadas, como el leñoso, la fibrina y otras muchas que á los ojos del químico se hallan faltas de los caractéres esenciales que acabamos de indicar.

Como el número de las sustancias orgánicas es tan considerable, no entraremos aquí, relativamente á las sustan-

cias organizadas, en ningun detalle inútil al objeto de esta obra. Ademas de las materias organizadas propiamente dichas, existen una multitud de modificaciones de estas, que resultan de los efectos de nuestros diversos agentes, y que consideramos tambien como orgánicas. El límite que hemos sentado en este libro consiste en decir que mientras una materia orgánica no se haya convertido en carbon, óxido de carbono, ácido carbónico, hidrógeno carbonado, azoe, amoniaco, óxido de azoe ó en agua, debe quedar en la clase de las materias orgánicas.

En el tercer capítulo de este libro se hallarán por otra parte, unas consideraciones generales relativas á estas definiciones que estan lejos de ser absolutas, porque si no he confundido las materias orgánicas é inorgánicas en esta obra, ha sido únicamente porque el estado de la ciencia no permite señalar á estas últimas el lugar preciso que les corresponde. No será por lo tanto preciso, por la separacion que he puesto entre ellas, sacar la consecuencia de que deben estar realmente separadas por su naturaleza íntima.

Lo que hay mas general con respecto á estas materias orgánicas, es todo lo relativo á su análisis, la determinacion de su peso atómico, y la investigacion de las fórmulas racionales que representan su naturaleza y sus propiedades. Vamos á esponer en los primeros capítulos de este volumen los hechos generales relativos á estos diversos estudios.

CAPITULO PRIMERO.

ANALISIS ELEMENTAL DE LAS MATERIAS ORGANICAS.

2903. Se entiende por análisis elemental, el que tiene por objeto dar á conocer la naturaleza y proporciones esactas de los elementos de que se compone una sustancia orgánica.

Este problema importante no ha sido resuelto de una manera completa y práctica sino despues de largas investigaciones. El procedimiento que se sigue generalmente en la actualidad, consiste en quemar la sustancia por medio del óxido de cobre, de modo que se reduzca su carbono en ácido carbónico y su hidrógeno en agua. Cuando la sustancia es azoada, se recoge el azoe en el estado de gas. El oxígeno que la sustancia puede contener se representa por el peso escesivo de esta sobre el carbono, el hidrógeno y el azoe reunidos.

Vamos á describir con cuidado los procedimientos que se emplean tanto para quemar la materia cuanto para terminar la dósis de agua, de ácido carbónico y de azoe que contiene.

2904. Debiendo verificarse la combustion de la materia por medio del óxido de cobre, es necesario procurarse desde luego cantidades considerables de esta sustancia; los químicos han prestado alguna atencion á los diversos métodos que pueden suministrarle puro y en el estado mas favorable para el buen éxito de la operacion.

Habiendo probado las investigaciones de M. Berzelius que el oxido de cobre puede retener alguna cantidad de los

álcalis que han servido para operar la precipitacion, es necesario evitar todo procedimiento en el cual el óxido pueda tener contacto con una sustancia alcalina fija; se sabe por otra parte que al amoniaco no se le puede emplear como agente precipitante. Quedan pues como procedimientos fáciles la oxidacion directa del cobre, y la descomposicion por el fuego del sulfato, del nitrato ó del carbonato de este metal.

La oxidacion directa del cobre se puede efectuar sobre las torneaduras, las virutas ó las limaduras de este metal. Se coloca el cobre dividido en la mufla de un horno de copela, y se deja en ella algunas horas. En caso de necesidad se pulveriza la materia en un mortero de bronce, y por medio de un tamiz se separa el óxido que se desprende de las láminas cobrizas que no han esperimentado la oxidacion; estas vuelven á pasar á la mufla, y suministran nueva cantidad de óxido. El óxido de cobre preparado de esta manera es duro, coherente, denso y dificil de reducir. La materia orgánica se mezla mas con él; su combustion exige un color rojo. Así, á pesar de que todos los análisis se pueden ejecutar con esta clase de óxido, será mejor, sin embargo, no emplearle para las mezclas cuando se trate, sobre todo, de materias de una combustion dificil.

Hay otro modo de obtener el óxido de cobre directamente, que consiste en quemar el resíduo metálico de la destilacion del cardenillo ó del verde gris. Estos acetatos dejan como se sabe, un resíduo metálico pulverulento y tan combustible, que basta tocarle con un carbon encendido para que se inflame como la yesca. La combustion avanza mas y mas, y la sustancia se oxida completamente, cuando se opera sobre pequeñas dósis, si se ha tenido el cuidado de removerla sua-

vemente durante su ignicion. La operacion se ejecuta en grande en una cazuela de asar, que se calienta hasta el grado rojo, para mantener la combustion. Cuando parece que la operacion ha terminado, queda todavía sin embargo, mucho cobre interpuesto entre el óxido. La mezcla se coloca por capas en un crisol, rociando cada capa con ácido nítrico, y se calienta poco á poco el crisol hasta que la materia esté incandescente, y no exhale el menor vapor. Preparando de esta manera el óxido de cobre, no ha esperimentado con mucho un fuego tan fuerte como el precedente. Así que es mucho menos duro, mucho menos coherente, y por consecuencia se verifica su reduccion con mayor facilidad. Se puede pues emplear este óxido para hacer las mezclas, aun cuando se trate de cuerpos poco combustibles. El óxido que proviene de la descomposicion del sulfato de cobre por el fuego, se aproxima mucho al precedente por su estado de division; pero es mas dificil de reducir. Por lo demas, su preparacion exije un gran cuidado para evitar la presencia del sub-sulfato de cobre como la del sulfuro que se puede formar, si penetran en el crisol algunos gases carbonados. No me parece conveniente elegir este procedimiento para la preparacion del óxido de cobre.

El nitrato de cobre descompuesto por el fuego en un crisol de barro, produce un óxido ligero, muy fino y de un empleo muy bueno; pero este óxido estará casi siempre mezclado con sub-nitrato si no se tiene cuidado de quebrar las pequeñas masas que ofrece y calcinarlas segunda vez, cuando se perciben en él las mas ligeras señales verdosas. En todo caso será siempre útil esta segunda calcinacion. Este óxido es el mejor de todos para hacer las mezclas, cuando se analizan unas materias dificiles de quemar. Pero si se qui-

siera hacer uso de él para las sustancias muy ricas en carbon ó en hidrógeno, sucederia muchas veces que la mezcla arderia de repente como una pólvora que se funde y estiende. Los gases desprendidos con demasiada prontitud estarian impuros, no se les podria reunir sino con mucha dificultad, y la operacion quedaria imperfecta. Esta circunstancia consiste en que esta variedad de óxido está muy dividida, en que es muy fácil de reducir, y en que se reduce realmente con incandescencia, bien sea en el hidrógeno puro, bien por el carbon, ó bien, en fin, en todos los vapores combustibles, de suerte que la reaccion se propaga con una rapidez que no se puede contener. Este inconveniente se evita en su totalidad, cuando se tiene el cuidado de calentar el óxido hasta el grado rojo durante media hora ó tres cuartos de hora : de esta manera se hace mas coherente y mas dificil de reducir.

Las observaciones relativas al óxido que proviene del nitrato, se aplican igualmente al que se estrae del carbonato por la calcinacion. Este óxido se emplea, por otra parte, muy poco, porque se teme y con razon que un lavado imperfecto haya dejado algunas señales del carbonato de sosa que ha servido para precipitarle.

Cuando se quieren ejecutar muchos análisis orgánicos, se deben tener á la mano los cuatro productos siguientes, que se tiene cuidado de conservar en frascos esmerilados, en los cuales se encierran calientes todavía : 1.° Unas virutas de cobre oxidadas por la tostion en la mufla; 2.° el polvo que proviene de machacarlas en un mortero de bronce ; 3.° El óxido formado por la combustion del residuo del acetato de cobre; 4.° El óxido formado por la descomposicion del nitrato. Repetimos que uno solo de estos óxidos puede ser suficiente, pero que se gana tiempo teniéndolos todos, porque se advier-

te bien pronto en el primer ensayo, cuál es el que conviene mejor á la perfecta combustion de la materia.

Ademas del óxido de cobre es necesario tambien, cuando se trata de analizar una materia azoada, cobre metálico destinado á descomponer el ácido hiponítrico, el deutóxido ó el protóxido de azoe que pudieran originarse en el momento de la descomposicion. Para obtener el cobre metálico en el estado conveniente, es necesario tostar fuertemente unas hojas de cobre, y ponerlas despues en un tubo que se añade á un surtidor de hidrógeno seco. Cuando el aire de los tubos ha sido espulsado por el hidrógeno, se calienta el tubo hasta el grado rojo y la superficie de las hojas queda reducida. Luego que el cobre ha vuelto á su estado metálico, se separa el fuego y se continua desprendiendo hidrógeno hasta que el tubo se haya enfriado. En seguida se encierra el cobre preparado de este modo en un frasco esmerilado bien seco.

Fácil es esplicar los motivos que hacen necesaria la preparacion que acabamos de describir. Las hojas de cobre estan manchadas de aceite y de polvos orgánicos que es necesario destruir por la tostion. La reduccion por el hidrógeno se hace necesaria en seguida para reproducir el cobre metálico. Por lo demas esta preparacion ofrece otra ventaja; oxidando profundamente la snperficie de los fragmentos de las hojas, y reduciendo en seguida el óxido formado, se obtiene un producto poroso que ofrece mucha superficie á los gases oxidados que se quieren destruir, sin perder la ventaja que presentan las hojas de no obstruir jamás los tubos amontonándose demasiado en su interior.

Seria dificil y fastidioso el procurarse de nuevo estas materias para cada análisis. La esperiencia acredita que no es necesario este esceso de precaucion. Cuando ha terminado

una combustion, basta quebrar el tubo que ha servido para operarla y estraer las porciones de cobre que han conservado todo su brillo metálico; este puede servir de nuevo. Todo lo restante, así cobre como óxido, se pone en un crisol, con adicion ó sin ella de ácido nítrico; se calienta hasta el grado rojo, se remueve suavemente con una varilla de hierro, y despues se le encierra en un frasco esmerilado: este es un óxido muy á propósito para nuevos análisis.

2905. La mezcla que se desea analizar, debe colocarse en un tubo de vidrio. Todos los ensayos que se han practicado para reemplazarlos por tubos metálicos, han dado malos resultados. Vamos á observar por lo demas, que se puede conciliar la ventaja que presentan los tubos metálicos, con respecto á su resistencia al fnego, con la que se busca en los tubos de vidrio que permiten observar la marcha de la descomposicion, y que por otra parte en razon de la dificultad con que se propaga el calor en esta sustancia, dejan la facultad de calentar un punto cualquiera de su longitud hasta el grado rojo, sin que las partes próximas participen de esta elevacion de temperatura.

Pero todos los tubos de vidrio no convienen igualmente á este análisis. Es necesario emplear tubos susceptibles de resistir al grado rojo muy pronunciado, cuya circunstancia escluye todas las variedades de vidrio blanco. Los tubos de vidrio verde convienen muy bien; no se rompen jamás, resisten al calor que se necesita, y hacen fáciles y seguros los análisis que se ejecutarian con dificultad en los tubos de vidrio blanco. Es necesario dar á estos tubos 10 ó 12 milímetros (5,170 ó 6,214 líneas) de diámetro, y 40 ó 50 centímetros (206,80 ó 258,50 líneas) de longitud. La parte inferior del estremo que queda abierto, se suaviza con una lima para evi-

tar el que se altere la superficie del tapon que debe entrar en ella. El estremo cerrado es unas veces redondo y otras estirado en punta, segun se quiere medir ó pesar el ácido carbónico. En el último caso, se estira la punta en el mismo sentido del eje del tubo, ó bien se inclina á 45° aproximadamente.

Los tubos de vidrio atraen la humedad del aire, y se deposita una capa delgada de esta humedad en su superficie interna. Cuando se quiere hacer uso de un tubo, es necesario calentarle y desecarle introduciendo aire en su interior.

2906. En general, para obtener la combustion regular de una materia orgánica, es necesario colocar en el fondo del tubo el óxido de cobre á una longitud de 4 centímetros (20,68 líneas), y pasar en seguida la mezcla que ocupa 5 ó 6 centímetros (25,85 ó 31,02 líneas): esta se cubre de una cantidad de óxido suficiente para llenar el tubo hasta cerca de 3 centímetros (15,51 lineas), cuando la materia que se ha de analizar no contiene azoe; si le contiene, se ponen por encima de la mezcla 16 ó 20 centímetros (83,72 ó 103,40 líneas) de óxido, despues 8 ó 10 centímetros (41,36 ó 51,7 líneas) de cobre metálico, dejando siempre el tubo vacío en una longitud de 3 centímetros (15,51 líneas) aproximadamente.

Algunos químicos juzgan conveniente el emplear el óxido de cobre en polvo, bien sea para mezclarle con la materia, bien para llenar el tubo; pero en este caso, no encontrando el gas que se desprende una salida fácil, levanta la masa pulverulenta y la empuja como un énvolo fuera del tubo de combustion. Para evitar este inconveniente, se aconseja el colocar en el eje del tubo un hilo de cobre, y á lo largo de este se desprenden los gases: de esta manera se evita per-

fectamente el inconveniente antedicho, pero se destruye por esto mismo toda la ventaja que ofrece la masa de óxido puro que está superpuesta á la mezcla que se trata de descomponer. Esta está destinada á destruir las señales de óxido de carbono ó de hidrógeno carbonado que quedan por una combustion imperfecta, y es claro que abriendo un camino para el gas se anula el efecto que produce casi en su totalidad el óxido de cobre. La misma reflexion debe hacer abandonar el procedimiento, que consiste en abrir un paso á los gases, colocando el tubo en su lugar horizontalmente, y dándole algunos pequeños golpes, para que amontonando el óxido le obliguen á dejar un pequeño espacio vacío en la parte superior del tubo y en toda su longitud.

Yo he ensayado estos diversos medios, y aunque se pueden obtener con ellos buenos resultados, cuando se trata de materias fáciles de analizar, creo poder asegurar que en los análisis difíciles ofrecen errores muy positivos, siendo la combustion muchas veces imperfecta. Es fácil á la verdad el saber si una materia está ó no completamente quemada; pero al menos es cierto que estos procedimientos exigen cuidados muy grandes, y presentan inconvenientes que siempre es bueno evitar.

Me parece muy á propósito el dividir la masa de óxido de cobre por medio de una cantidad de virutas de este mismo metal oxidado, susceptible de abrir por todas partes á los gases un paso bastante fácil para que estos, pasando por todos los vacíos, se pongan en relacion con la totalidad del óxido.

Así, en el fondo del tubo he puesto el óxido dividido por estas virutas; por encima he dividido la mezcla del mismo modo, aunque en menor grado y con la misma materia; por último, el óxido que cubre el todo, le he dividido tambien por

virutas tostadas. Dispuesto de este modo, el tubo ofrece una esponja de óxido permeable á los gases en todos sus puntos, y las operaciones tienen siempre buen éxito con respecto á la entera combustion de la materia que se trata de analizar.

2907. La mayor dificultad que se puede encontrar en el análisis orgánico, proviene de una combustion mal hecha que suministra gases carburados, vapores breosos, óxidos de azoe y aun amoniaco. Solo conozco un medio seguro de evitar todos estos inconvenientes, ó al menos de atenuarlos hasta el punto de hacer las consecuencias enteramente nulas. Este método consiste en obligar á los productos de la combustion á pasar al través de una columna mas ó menos larga de óxido de cobre ó de cobre á una temperatura bien roja, advirtiendo que es necesario variar la longitud de la columna con la naturaleza de la sustancia, segun que esta es mas ó menos dificil de quemar. Las proporciones que hemos fijado anteriormente bastan en todos los casos; pero como sería dificil mantener esta parte del tubo en la incandescencia todo el tiempo que duran las operaciones, sin hacerle esperimentar deformacion alguna, es muy cómodo el revestirle de una cubierta de ojuelas de cobre, ó mas bien de rascaduras de este mismo metal. Las ojuelas un poco gruesas sirven para tres ó cuatro operaciones: el cobre rascado puede servir muchas mas veces. Esta cubierta mantiene tambien el tubo, que se puede sin temor elevar la temperatura hasta la incandescencia durante toda la operacion por lenta que esta sea.

2908. El modo de calentar el tubo ejerce tan grande influencia sobre el éxito de los esperimentos, que es indispensable hacer uso de un horno dispuesto con un cuidado particular.

Yo me sirvo de un horno largo de barro; este es el hor-

no que emplean los repasadores para calentar sus hierros. Los agujeros que comunican el aire ordinariamente deben por el contrario estar tapados con arcilla, y la cabidad que sirve para contener los carbones está llena de cenizas hasta el nivel de los bordes del horno. Una regilla de alambre de hierro descansa sobre las cenizas. Esta regilla está provista de ocho ó diez arcos de alambre fuerte de hierro que sirve para sostener el tubo á la altura de 4 centímetros (20,68 líneas) sobre la regilla.

Este horno presenta la ventaja de suministrar un calor igual y limitado, tan exactamente cuanto se desea en los puntos que conviene calentar. Aquí no hay que temer ni corrientes falsas de aire ni irradiacion de las paredes, que para moderar una descomposicion demasiado rápida, basta retirar el fracmento de carbon que la ocasiona, y la marcha de la operacion se regulariza en el instante.

2909. Ahora es necesario establecer algunas reglas prácticas sobre el modo de conducir al tubo de combustion la sustancia que se trata de analizar. Este método debe variar efectivamente, segun que la sustancia es sólida, liquida fija ó muy volátil.

Si se trata de una materia sólida, es necesario pesarla é introducirla inmediatamente en un mortero de ágata bien seco y aun caliente cuando la naturaleza de la materia lo permite, lo que se verifica las mas veces. Colocada allí, se la muele con el óxido de cobre que proviene del nitrato, empleándole caliente si se puede. Es necesario al respirar cuidarse que no toque el aliento sobre la mezcla, porque esto podria humedecerla. La materia se muele pronto hasta el punto de no percibir grano alguno, y en esta disposicion puede introducirse la mezcla en el tubo. Entonces es el tiempo

preciso de introducir ó de añadir las virutas de cobre oxidadas que se destinan para dividir la mezcla. Empleándolas calientes espulsan toda la humedad accidental que puede tener el polvo, y cuando estan mezcladas con este groseramente se introduce todo en el tubo. Para esto se pone la mezcla sobre una hoja de escamilla de cobre cortada en forma de una carta, y se la hace correr en el tubo, que ha recibido ya algunas líneas de virutas de cobre tostadas mezcladas con óxido de este mismo metal.

Ciertas materias, aunque sólidas, son volátiles, y sería enteramente inútil el mezclarlas con el óxido de cobre, porque desde la primera impresion del fuego destilarian, y la mezcla se hallaria destruida, quedando todo el trabajo perdido. El alcanfor, la naptalina y otros muchos cuerpos se hallan en este caso. En estas sustancias basta pesar los fracmentos que se hacen caer alternativamente en el tubo, con las porciones de óxido de cobre que provienen del nitrato, divididas por las virutas tostadas.

Cuando se trata de líquidos poco ó nada volátiles, se los puede pesar en una cápsula de porcelana, y verter por encima óxido fino de cobre, que los absorve inmediatamente. La mezcla se muele con una mano de ágata, y se la añaden en seguida, como de ordinario, las virutas de cobre oxidadas, y despues se vierte todo en el tubo.

Si el líquido es volátil en pequeño grado, como el éter oxálico, la esencia de trementina, y en general si hierve sobre 120° y antes de 300°, es necesario evitar su molienda al aire, que haria perder cierta cantidad cuando el óxido está caliente, ó dejaria al óxido el tiempo necesario para cargarse de humedad si se le empleara frio. En este caso se coloca el líquido en un pequeño tubo abierto por el estremo y suscep-

tible de entrar en el tubo de combustion. Este pequeño tubo se hace resbalar en el grande, despues que este ha recibido ya algunas líneas de óxido mezclado con virutas. Por encima del tubo pequeño, se vierte óxido en polvo, tanto para llenarle cuanto para rodearle bien; despues se añade como de ordinario la mezcla de óxido y de virutas de cobre para llenar el tubo grande.

Se trata, por fin, de analizar una mezcla de una sustancia muy volátil, como el alcohól, el éter, el licor de los holandeses etc.; es necesario pesarla en una ampolla cuyo estremo permanezca abierto. Se introducen en el fondo del tubo dos ó tres centímetros (10,15 líneas) de óxido y de virutas oxidadas, y tomando la ampolla de la balanza en el momento en que se la acaba de pesar, se la hace caer al tubo dirigiendo la punta hácia el fondo. Se añade un poco de óxido seco y frio por encima, y despues la mezcla ordinaria, que se la puede introducir mas ó menos caliente segun la naturaleza del licor.

2910. Asi, en la disposicion del tubo para una materia que no contiene azoe se pueden distinguir tres regiones, y cuatro cuando se trata de una sustancia que contiene á este gas. Partiendo desde el estremo cerrado, se encuentra una capa de óxido, la mezcla ó el tubo que contiene la materia, una nueva capa de óxido, y por último una capa de cobre metálico, si la materia contiene azoe.

Estas diversas capas deben calentarse en un orden determinado. Se coloca el carbon, que debe estar siempre bien encendido y no producir ninguna llama, empezando por el lado abierto del tubo, que se rodea poco á poco de carbon encendido, hasta llegar á 15 líneas de la mezcla de la materia. Entonces se tiene cuidado de que el tubo esté bien candente.

Es necesario mantenerle en este estado todo el tiempo que dura la combustion, añadiendo carbones enrojecidos á medida que se necesitan.

Cuando la parte de tubo rodeada de escamilla de cobre se halla bien enrojecida, se ponen dos ó tres carbones al rededor de la parte afilada del tubo, es decir, en la estremidad tapada. De esta manera se impide que la materia ó los productos de la descomposicion vengan por destilacion á condensarse en este punto, porque de esto resultaria un grave inconveniente, sobre todo para analizar las sustancias volátiles. Una vez confinada la materia en esta parte estrecha del tubo, sería retenida por la capilaridad hasta el punto de hacer imposible toda evaporacion regular, y saldria por burbujas de vapor que no permitirian una combustion exacta. Este accidente se evita guarneciendo, como hemos dicho, el fondo del tubo con óxido puro, y manteniéndole caliente desde antes que empiece la descomposicion.

Los cuidados que esta exige varían con la naturaleza de los productos que se analizan. Si es una materia sólida ó un líquido poco volátil, se pone el carbon enrojecido cerca de las porciones que estan próximas á las escamillas de cobre, y se dejan dirigir por la produccion del gas carbónico, que debe ser lenta y regular, colocando nuevos carbones y aproximándolos poco á poco á la estremidad del tubo. Así que una parte de la mezcla cesa de producir gas, se la aproximan los carbones de manera que se enrojezca esta parte del tubo, de tal manera que cuando la descomposicion está al terminarse, el tubo se halla candente en toda su longitud.

Cuando se practica el análisis de un licor muy volátil, encerrado por consecuencia en una ampolla, debe disponerse esta de manera que se encuentre poco mas ó menos á 10

centímetros de la escamilla, y á igual distancia de la porcion afilada del tubo. Desde entonces ya es fácil hacer hervir el licor en la ampolla, de manera que quede enteramente vacía sin que la descomposicion haya principiado. Para esto basta aproximar un carbon enrojecido al punto ocupado por la ampolla. El licor ha sido sorbido por el óxido que se halla próximo á la punta de la ampoya, y es muy fácil operar en seguida la descomposicion. Al óxido que se halla colocado delante del líquido se le hace adquirir poco á poco el grado rojo, é inmediatamente el líquido se volatiliza por sí mismo y viene á descomponerse. En caso de necesidad se adelantan ó retiran los carbones que estan aproximados al punto que ocupa el licor, guiándose para esto por el desprendimiento de los gases.

2911. Cuatro indicios permiten juzgar si la combustion ha sido bien ejecutada. El aspecto de los gases que pueden ser anubarrados por la presencia de los vapores breosos; su sabor, que muchas veces es empireumático, á pesar que se hallen bien claros y trasparentes; un depósito de carbon sobre las porciones de óxido reducido que se aproxima á la materia; en fin, la lentitud de la operacion para llegar á su término, á pesar de que el tubo se halle candente.

Vamos á describir en pocas palabras algunas particularidades que se notan en estos accidentes.

Cuando se someten al análisis unos productos de fácil combustion, como son en general todos los cuerpos que no contienen mucho carbono ó hidrógeno, no se presentan estos accidentes: en el caso contrario una parte de la materia se quema; pero en el otro esperimentan una verdadera destilacion, que produce vapores oleosos muy ricos en carbon y en hidrógeno, y dotados de una tension bastante grande para

permanecer mezclados con el gas carbónico durante todo su tránsito al través del tubo. Ya se concibe que estos vapores diseminados de esta manera en el gas se hacen mucho mas difíciles de quemar. Rara vez son bastante abundantes, cuando se toman las precauciones que hemos indicado, para obtener un producto condensado y fácil de apreciar. Pero es cierto que cuando los tubos son demasiado cortos y la temperatura muy baja, se obtienen bastantes vapores de estos para que puedan producir algunas gotitas oleaginosas en las partes frias del aparato. Es necesario desechar todo análisis que presente semejante causa de error. Yo he practicado muchos esperimentos que han suministrado gases nubosos ; las causas son las mismas; con las precauciones que he indicado no me han sucedido accidentes de este género sino en dos ó tres esperimentos, entre los muchos centenares que he verificado.

Pero si estas combustiones tan imperfectas se evitan sin dificultad, no me atreveré á decir otro tanto de aquellas que se presentan tambien aunque en menor grado, y que sin suministrar aceite ó vapores blancos producen gases empireumáticos. Este accidente es muy frecuente en el análisis de los cuerpos muy carbonados ó hidrogenados. Los gases ofrecen un sabor empireumático, fácil de apreciar por débil que sea la porcion de materia que se escape al análisis. Así, el mejor medio de enterarse de la marcha de la combustion consiste en ensayar el gas por la aspiracion. Cuando se presenta este carácter debe redoblarse la precaucion en la disposicion del esperimento; pero es necesario añadir que el error que indica es muchas veces despreciable. Algunas milésimas de grano de sustancia empireumática son suficientes para comunicar sabor al gas, pero no modifican sensiblemente el

resultado del análisis. Sin embargo, conviene reiterar los análisis hasta que todo el sabor haya desaparecido.

2912. Sucede con mucha frecuencia el que una parte del carbon se escape á la combustion. Este accidente se evita en los cuerpos sólidos mezclándolos muy íntimamente con el óxido fino de cobre; mas para las sustancias volátiles hay dificultad de hallar un medio cómodo, seguro y á propósito para prevenir este accidente, ó al menos para darle á conocer.

Hay algunos casos en que se advierte el carbon en forma de polvo negro sobre el cobre reducido ó sobre la pared del tubo; hay otros en que no se le percibe: en estos últimos creo que la inexactitud del análisis puede reconocerse por un carácter bastante fácil de demostrar. En las combustiones bien hechas el desprendimiento de gas cesa, por decirlo así, de repente. Cuando hay depósito de carbon continúa este desprendimiento mucho tiempo, aunque todo el tubo se halle candente, porque este carbon se quema como una especie de cementacion. Es necesario desconfiar siempre de un análisis que ofrece este carácter.

La ulmina posee en alto grado esta resistencia á la combustion; tambien se encuentra, aunque por efecto de una descomposicion producida por el simple calor, en ciertos aceites ó productos análogos, y particularmente en los aceites pesados, es decir, poco hidrogenados, aunque con mucho carbono. El único remedio que se puede indicar para ambos casos, consiste en adaptar al tubo de combustion un pequeño aparato que le suministre gas oxígeno, una vez que la combustion se halla terminada. Una pequeña bola que contenga clorato de potasa fundido, y que se adapte á la parte afilada del tubo, llena perfectamente este objeto. Solo hay que tener la precaucion, cuando se dispone el aparato en este estremo,

de dar á la punta un poco mas fuerza que en lo ordinario, y romperla regularmente cuando el tubo cesa de suministrar gas por sí mismo. Dejando el tubo candente y ocasionando una corriente de gas oxígeno, se concluye de quemar el carbon depositado.

Nada impide, en el análisis de un cuerpo como el ácido úlmico, el colocar de antemano el clorato de potasa en el fondo del tubo; pero en el análisis de los productos volátiles sería espuesto á detonaciones muy peligrosas; yo he adquirido por esperiencia que los cuidados mas minuciosos en la marcha del fuego no siempre garantizan de este accidente: es necesario, pues, evitar esta disposicion.

Los detalles circunstanciados en que acabamos de entrar podrian ciertamente ser suficientes, mas para mayor facilidad se hallarán al fin del capítulo siguiente los ejemplos de análisis que servirán para reasumir los principios del método.

Vamos ahora á esponer la marcha que debe seguirse para determinar cada uno de los elementos que pueden hallarse en una materia orgánica.

2913. *Azoe.* Siempre es útil investigar si una sustancia orgánica contiene ó no azoe; y pudiendo suministrar la misma esperiencia inmediatamente la proporcion de azoe, es muy conveniente hacer el ensayo de manera que se determine la dósis de este cuerpo.

En el fondo de un tubo de vidrio verde se introducen en *a* algunos granos de carbonato de plomo muy puro y seco. Por encima en *b*, se pone óxido de cobre mezclado con torneaduras del mismo metal. Se mezclan 5 ú 8 granos de la materia que se debe ensayar con 10 ó 12 gramas (200,4 ó 240,48 granos) de óxido de cobre, al cual se añaden unas

pocas virutas tostadas del mismo metal; esta mezcla se coloca en *c*. Por encima se introduce óxido de cobre mezclado con virutas tostadas en *d*, despues cobre puro en *c*. Las porciones del tubo que corresponden á las partes *e* y *d*, se envuelven en escamilla de cobre, y despues se liga el tubo por medio de otro de caoutchouc á la pequeña bomba *h*, que tiene un tubo de vidrio *y*, de 30 pulgadas de longitud, que se introduce en una cubeta llena de mercurio, y entre el horno y el tubo de caontchouc se interponen dos pantallas de oropel ú hojuela de cobre *f*.

La bomba está provista de tres llaves; pero en el esperimento solo se hace uso de una; las otras quedan constantemente abiertas. La llave *r*, que es la realmente útil, está desde luego abierta y por medio de la bomba se hace el vacío en el aparato. Un conductor de alambre de hierro envuelto en espiral, sirve para marcar el nivel del mercurio. Se cierra la llave *r* y se abandona el aparato á sí mismo. Si al cabo de un cuarto de hora no ha variado el nivel del mercurio en el tubo, es señal que las junturas estan bien cerradas, y que puede procederse al esperimento. Se separa un poco el tubo, se calienta un poco de carbonato de plomo por medio de una lámpara de alcohol, hasta que se desprenda el ácido carbónico. Este espulsa las pequeñas porciones del aire que ha dejado la bomba, y recibiendo en una campana la mezcla gaseosa, se puede saber al poco mas ó menos la cantidad de ácido carbónico producida. Es necesario recoger cerca de 50 centímetros cúbicos (6901,590 líneas cúbicas) de ácido carbónico para espulsar todo el aire restante. Yo desprendo ordinariamente 200 ó 300 y algunas veces el doble, cuando se trata por ejemplo de materias muy poco azoadas, y en cuyo análisis deseo evitar las mas lijeras causas de error.

Despues de esta operacion puede considerarse el aparato como perfectamente purgado de aire; entonces se procede á la descomposicion de la materia. Se coloca desde luego sobre la cubeta una campana graduada que contenga 30 ó 40 centímetros cúbicos (4140,960 á 5521,270 líneas cúbicas) de una disolucion de potasa cáustica á 45 grados del areómetro de Beaume, y á esta campana va á parar el tubo que conduce el gas colocándole debajo de ella cuidadosamente.

Al tubo se le enrojece en *e*, despues en *d*; y cuando está bien candente se empieza á calentar la mezcla en *c*. Los gases que se desprenden llegan á la potasa, el ácido carbónico es absorvido, y el azoe se reune en la parte superior de la campana. La descomposicion se termina teniendo cuidado de que el desprendimiento de gas sea lento y regular. Cuando se ha concluido la descomposicion, se ponen algunos carbones encendidos cerca de la porcion de *b*, y despues en *a*. Sucede algunas veces que los productos volátiles vienen á condensarse en *b*, y estos son en general los productos muy azoados, porque entonces se advierte que la proporcion de azoe aumenta rápidamente en la campana. Cuando todas las partes del tubo que contienen óxido de cobre se hallan candentes, se procede á la descomposicion del mismo corbonato de plomo, y se hace desprender así gas carbónico puro, durante diez minutos ó un cuarto de hora, para limpiar el aparato. Al cabo de este tiempo todo el azoe se encuentra reunido en la campana.

La campana se agita durante mucho tiempo para favorecer la absorcion de las últimas porciones de ácido carbónico; y cuando el volúmen del gas parece constante, se trasporta la probeta á una campana llena de agua, de manera que queden reemplazados el mercurio y la potasa que se hallan en

ella, por el agua. Se mide el gas, teniendo en cuenta el vapor acuoso, la temperatura y de la presion, y se calcula su peso.

Se puede ciertamente apreciar el gas azoe por este medio, con una precision suficiente para las necesidades actuales de la química orgánica. Se podria decir que el resultado es absoluto, si independientemente de los errores posibles de la medida del gas, no quedàra alguna incertidumbre sobre la combustion. El azoe puede formar amoniaco, óxidos de azoe, y algunas veces se producen gases carburados que la potasa no puede absorver. Todos estos errores desaparecen si la combustion es lenta, y si el tubo está á una temperatura muy elevada.

Sin embargo, se debe cuidar de ensayar el agua que se ha condensado à la entrada del tubo de combustion, por los papeles de cúrcuma y de tornasol. Es necesario asegurarse tambien por la adicion de un poco de aire, de que el gas azoè no contiene deutóxido de azoe. Añadiendo una mezcla de hidrógeno y oxígeno y haciéndola detonar, se obtendrá el ácido carbónico si contenia gases carburados : esta prueba no se debe descuidar.

Teniendo alguna práctica se obtendrán siempre por este procedimiento unos resultados tan seguros en la determinacion del gas azóe, que se le podrá obtener y apreciar en un producto gaseoso cualquiera. Todo depende de la combustion.

2914. *Hidrógeno.* La determinacion del hidrógeno puede verificarse con una precision igual, aunque con un poco mas de dificultad.

Las materias relativas á estos ensayos, se dividen en dos clases. La una contiene todas aquellas que son fijas y no pierden el agua en el vacío ; la otra contiene las que son volátiles y pierden el agua en el vacío.

Con respecto á las primeras, la determinacion del hidrógeno es absoluta. Se dispone el tubo de combustion como acabamos de decir ; pero si la materia no contiene azoe, se suprime el carbonato de plomo y el cobre metálico ; y cuando es azoada, se suprime el carbonato de plomo pero no el cobre. La estremidad tapada del tubo termina por una punta gruesa de vidrio de la longitud de dos centímetros (10,34 líneas).

El tubo de combustion preparado de este modo se adapta á una pequeña bomba, por medio de un tubo de caontchouc. A la punta del tubo se ajusta un tapon agujereado para preservarle de la rotura , despues se le introduce en un baño de agua saturada de sal, contenida en un tubo de hoja de lata *a*, que está colocado sobre un horno.

Se cierra la llave *p* y se abre la *r*; en seguida por medio de la bomba se hace el vacío en el aparato. El nivel del mercurio se marca por medio del conductor *g*, y se cierra la llave *r*. Cuando el baño está á 100 grados despues de algunos instantes, se abre la llave *p* que permite la entrada al aire ; pero el aire que entra pasa al traves del tubo *d* que contiene cloruro de calcio y se deseca. Al cabo de algunos minutos se hace de nuevo el vacío , y se comunica el aire de la misma manera. Esta operacion repetida doce ó quince veces, quita toda la humedad inherente al óxido ó al vidrio, si se ha tenido cuidado sobre todo de emplear todos los productos secos y calientes.

Se saca por fin el tubo del baño, y se le deja enfriar, manteniendo la llave *p* abierta, de suerte que solo entre aire seco en el tubo.

Se deshace el tubo de caontchouc y se ajusta inmediatamente al tubo de combustion el pequeño aparato *a* que con-

tiene cloruro de calcio que se ha pesado exactamente. Este pequeño aparato se liga al precedente por medio de un escelente tapon de corcho. El tubo se rodea de hojuela de cobre, se le añaden sus pantallas *f*, y se procede á la combustion con las precauciones ordinarias. Terminado esto y estando el tubo candente todavía, se retiran los carbones que se hallan próximos á la punta; y cuando esta se ha enfriado se la quiebra y se adapta á ella por medio de un tubo de caontchouc el pequeño aparato *d* que contiene cloruro de calcio. Se aspira con suavidad por la estremidad *c* del aparato, y se hace pasar de este modo al traves del tubo. Todo el vapor acuoso que podria quedar todavía pasa de esta manera al tubo *a* en el cual se deposita.

El agua producida por la combustion existe bajo dos formas en el tubo *a*; una parte queda depositaba en la superficie de los fragmentos de cloruro, la otra queda en el estado líquido en el tubo pequeño que se añade al tubo de combustion. Algunas veces se detiene cerca del tapon una porcion del agua. En este caso es necesario aproximar á ella unos carbones encendidos, y aspirar mucho tiempo, aun despues que esta agua ha desaparecido completamente. Cuando hay seguridad que toda el agua ha pasado al tubo, cuyo peso se habia determinado, se desmonta este con precaucion y se le pone sobre la balanza. El esceso de peso que se advierta, será el peso del agua, y este indicará exactamente la proporcion del hidrógeno contenida en la sustancia.

Aunque la esperiencia haya probado que los tapones de corcho no ofrecen ningun inconveniente, puede ser necesario examinar algunas materias que exijan una estrema exactitud en el aprecio del hidrógeno. Entonces es necesario evitar el empleo de estos tapones. En semejante caso, se afila el

tubo, despues que ha recibido la mezcla y sus accesorios, y se le dispone como lo indica la figura.

La operacion se ejecuta como en el caso precedente; pero cuando ha terminado, se corta la punta en *c*, y se pesa desde luego el tubo del cloruro con esta punta; despues se desprende este, se le seca, y se toma su peso. Restando este peso del primero, se obtiene el peso del agua sin error posible, si la combustion ha estado bien hecha.

2915. Cuando hay necesidad de analizar sustancias volátiles ó susceptibles de perder el agua en el vacío, la determinacion del hidrógeno no tiene ya este carácter absoluto, y su exactitud depende solamente de la destreza del operador. En semejante caso, hé aquí la marcha que se debe seguir. Se hacen enrojecer los óxidos de cobre que se quieren emplear, y se calienta á 100 grados el cobre metálico, si se trata de una materia que contenga azoe. Los óxidos se vierten en dos cápsulas metálicas, y así que han llegado á cerca de 100 grados, se hace uso de ellos para lavar el tuvo y el mortero, y se pone aparte el óxido que se ha empleado para estas operaciones. Luego se introducen en el fondo del tubo los óxidos calientes, se hace una mezcla con el óxido tibio, y por encima se vuelven á añadir óxidos calientes. El mismo cobre se introduce caliente; dospues sin perder tiempo se añade el tubo del cloruro, se pone la cubierta de hojuela de cobre y se procede á la combustion.

Con un poco de práctica se llegará siempre por este medio á unos resultados exactos: este es el método de que yo me sirvo generalmente. El empleo del vacío le reservo, aun en el análisis de las materias que le pueden soportar, para los casos muy raros en que las materias son higrométicas. Me he decidido á esto por numerosos ensayos comparativos

que me han probado que se obtienen resultados semejantes con los dos métodos para la misma sustancia.

Cuando se trata por último, de analizar una materia muy volátil, es necesario colocar el óxido que la debe rodear en una campana, al lado de una cápsula que contenga ácido sulfúrico concentrado, y dejarla allí hasta su perfecto enfriamiento.

Mas adelante veremos el modo de determinar la cantidad de agua y de carbono simultáneamente, lo cual abrevia mucho las investigaciones sin perjudicar á su exactitud.

2916. *Carbono.* Dos procedimientos se conocen para determinar la dósis de carbono; en el primero se determina el volúmen del gas carbónico, y en el segundo se absorve el gas por la potasa y se pesa; este último método merece la preferencia. Para medir con exactitud el ácido carbónico formado, son necesarias una multitud de precauciones que generalmente se han descuidado. Estas son de poco interés efectivamente, cuando se practica el análisis de sustancias de una composicion sencilla, porque entonces los lijeros errores no pueden modificar las fórmulas; pero cuando entra gran número de átomos de carbono en el compuesto, los errores mas lijeros no solo las modifican sino que introducen una confusion en los resultados.

El aparato se compone del tubo de combustion *a*, dispuesto como de ordinario, de un tubo de vidrio *b* que conduce el gas á la parte superior de una campana graduada *c*, de una pobeta con pie *d d*, que está llena de mercurio, y de un vaso de tierra *e e*, que está lleno de agua. El horno y el gasómetro están separados por dos pantallas *f f* que son de carton ó de tela.

Antes de unir los dos tubos se hace bajar la campana

hasta que se encuentre llena de mercurio á la altura de 8 ó 10 centímetros cúbicos (1104 ó 1380 lineas cúbicas). Se liga el tubo de caontchouc, y despues se establece exactamente el nivel en la campana y el baño esterior. El aire que queda en la campana se mide teniendo cuidado de tomar la temperatura del aire; despues se procede á la combustion como de ordinario: moderando el fuego, á fin de que el tubo no se deforme ni se suelde la hojuela de cobre que le rodea, lo cual no le permitiria enfriarse sin romperse. Si se puede evitar la hojuela de cobre será mejor no ponerla. A medida que avanza la combustion, se eleva la campana para evitar toda presion inútil que solo serviria para deformar el tubo. Cuando la combustion ha terminado se retira el fuego. Al cabo de un cuarto de hora el tubo se encuentra suficientemente frio para poderle introducir en el agua; inmediatamente toma su temperatura inicial, y entonces se mide el gas obtenido. Restando del volúmen total el del aire que se habia dejado en la campana, se obtiene el volúmen exacto del gas carbónico húmedo, á una presion y temperatura conocidas. El cálculo hace conocer la dósis exacta de carbono que representa.

2917. En esta valuacion no se puede obtener una exactitud perfecta, sino con el auxilio de las precauciones siguientes:

1.ª Es necesario medir el gas poco tiempo despues de haber terminado la combustion. Al cabo de doce horas por ejemplo, se tendrá ya un déficit; aguardando veinte y cuatro horas la pérdida será muy grande, y á los ocho dias el gas habrá desaparecido en su totalidad. Esto consiste en que el óxido de cobre se combina poco á poco con el ácido carbónico, es necesario pues medir el gas antes que esta accion pueda tener un efecto apreciable.

2.° Conviene alejar el gasómetro del horno, abrigarle por medio de unas pantallas y rodearle de agua, porque la temperatura del mercurio se eleva mucho si se desprecian estas precauciones. Si se le abandona á sí mismo antes que se haya enfriado, el óxido de cobre reaccionará y el análisis será inexacto. Por la misma causa se hace pasar prontamente el tubo á su temperatura primitiva, introduciéndole en el agua que posee esta misma temperatura.

3.° Es necesario añadir mercurio en la campana gasométrica, en el momento de la segunda medida, de manera que su nivel sea el mismo que en la primera, sin que una porcion del tubo que conduce el gas que se encuentra descubierto haga crecer por su propio volúmen el volúmen aparente del gas carbónico.

4.° Por último, debe disponerse de manera que se puedan obtener lo menos 150 ó 200 centímetros cúbicos (1) de gas carbónico, si la materia posee un peso atómico pequeño, y llegar hasta 500 ó 600 centímetros cúbicos cuando el peso atómico de la sustancia asciende á 3000 ó 4000, porque entonces su fórmula puede ser muy complicada.

Esta necesidad parecerá tanto mas imperiosa, cuanto que debe haber siempre un lijero error en este procedimiento, por la absorcion que el cobre reducido ó la misma materia hacen sufrir con una porcion del oxígeno del aire. Los resultados tienden pues á ser débiles en carbono; y si esto se ha percibido raras veces, es porque se ha tenido poco cuidado en prevenir toda elevacion de temperatura en el vidrio de las campanas ó en el mercurio. Este error, debido á la absorcion de un poco de oxígeno como está demostrado, disminuirá tanto mas su efecto, cuanto mayor cuidado se tenga en formar grandes cantidades de ácido carbónico.

(1) El centímetro cúbico equivale á 138,032 líneas cúbicas.

5.° Es por último indispensable el emplear unas campanas graduadas estrechas, y mantenerlas en una situacion exactamente vertical, fijándolas á una espiga de hierro que pueda subir ó descender segun convenga.

2918. Tomadas todas estas precauciones, el análisis será fácil y exacto ; pero haciendo comparacion, es mucho mejor pesar el ácido carbónico por dos motivos muy poderosos.

1.° Porque la balanza responde mejor á una milígrama, que la medida de un centímetro cúbico.

2.° Porque sacrificando el tubo cuando se pesa el ácido, no hay cosa que impida elevar la temperatura tanto cuanto lo exija una buena combustion. Esta última causa parecerá poderosa á todo el que se halle ejercitado en esta clase de análisis, porque verá el motivo principal de la preferencia que en la actualidad dan todos los químicos al método de pesos. Todos los análisis se hacen por él fáciles y seguros, pudiendo operarse siempre la combustion vigorosamente, cualquiera que sea la sustancia que se examine.

Entre las disposiciones que permiten pesar el gas carbónico, hay una que merece la preferencia bajo todos aspectos, y es la que está fundada en el empleo del ingenioso aparato de absorcion de M. Liebig. Hé aqui como se dispone el esperimento.

El tubo de combustion *a* se prepara como hemos visto anteriormente; á este se añade, por medio de un tapon de corcho de la mejor calidad el tubo de cloruro de calcio *b*, á este se adapta el aparato condensador *c* de M. Liebig. Este aparato consiste en un tubo que tiene cinco huecos ó capacidades como lo indica la figura.

En el condensador se pone potasa cáustica en disolucion concentrada á 40,45 grados del areómetro de Beaumé. Es ne-

cesario poner bastante cantidad de esta sustancia para que los gases al pasar á los huecos horizontales, se vean siempre precisados á desalojar el líquido para pasar del primero al segundo de estos huecos y del segundo al tercero. Al salir de este se encuentran todavia precisados á levantar y atravesar una columna de líquido antes de llegar á la última capacidad, lo que no puede verificarse sin producir algunas oscilaciones que terminan en el lavado del gas. Para favorecer el juego de este aparato, se necesita siempre una inclinacion mas ó menos grande ; este se proporciona bajando mas ó menos el gancho *m*, que obliga á la rama *o* á descender. La rama *n* está fija y no tiene otro juego que el que la permite el tubo de caoutchouc que sirve para reunirla al tubo que contiene cloruro de calcio. Dispuesto el aparato de esta manera se procede á la combustion como de ordinario : el agua se condensa en el cloruro y el ácido carbónico en la potasa ; de suerte que el azoe únicamente se escapa, si es que la materia le contiene. Cuando la combustion ha terminado, se detiene el desprendimiento, y la potasa toma un movimiento ascendente hácia la concavidad *p*, que hasta allí habia quedado vacía. Se rompe la punta del tubo de combustion, y en seguida se hacen aspiraciones suaves por el tubo *r*, al mismo tiempo un ayudante ajusta el tubo *o* provisto de cloruro de calcio á la punta que se acaba de romper, á fin de que el aire aspirado esté seco y no lleve ninguna humedad accidental al aparato. Esta última precaucion se puede descuidar; pero entonces serà necesario considerar la dósis de hidrógeno un poco alta. El aire que se emplea en limpiar el aparato, bien sea de vapor acuoso, bien de ácido carbónico, conduce á él de 8 á 15 milígramas de agua, cuando no ha sido desecado de antemano. En la mayor parte de los análi-

sis puede descuidarse esta causa de error; pero hay otros que serían enteramente defectuosos no teniéndola en consideracion.

El aparato de M. Liebig simplifica de tal modo el análisis orgánico y produce unos resultados tan exactos, que se le puede considerar como una de las adquisiciones mas preciosas que ha hecho hace mucho tiempo la química analítica.

2919. Puede admitirse como cierto que el ácido carbónico es exactamente absorvido por la potasa, aun cuando se analicen las sustancias mas azoadas. M. Liebig se ha asegurado de esto directamente, y la esperiencia confirma cada dia este resultado esencial. Así aun cuando el ácido carbónico llegue al condensador mezclado con mucho aire al principio ó al fin de las operaciones, hay una seguridad de que su absorcion es completa.

Sin embargo, no se debe descuidar cuando se hace el análisis de una materia que contiene azoe, el mantener el desprendimiento de gas con lentitud para favorecer á esta absorcion. Cuando la materia está provista de azoe, el gas carbónico queda tambien absorvido, porque en general desaparecen todas las burbujas en el primer hueco, sin que pase ninguna al segundo, una vez que el aire del aparato haya sido espulsado. Mas por la causa ya enunciada, conviene hacer la combustion lenta al principio del esperimento, y aspirar el aire con suavidad antes de terminarla. Habiendo sido pesados el condensador y el tubo antes del esperimento, el esceso de peso que presenten despues manifestará el peso del ácido carbónico y el del agua.

2920. Los tapones de corcho bien elegidos no dejan perder ninguna porcion de gas; pero sucede algunas veces que se nota en ellos algunos pequeños defectos, que podrian dejar alguna duda sobre el resultado del análisis, y como hay una

gran presion que vencer, ningun escrúpulo será demasiado con respecto á este punto. Para ponerse al abrigo de todo error, será bueno frotar la superficie del tapon con caoutchouc fundido. Por medio de esta precaucion, el caoutchouc resiste aun cuando ofrezca algunos pequeños defectos la testura del tapon. El caoutchouc soporta, por otra parte, una temperatura bastante elevada para volatilizar el agua que se halla próxima al tapon sin que se desprenda nada, lo cual es indispensable. Cuando se hace uso de esta sustancia, es necesario observar que el tapon queda tan resbaladizo, que si el condensador está suspendido de manera que ejerza una atraccion sobre el tapon, este saldrá infaliblemente del tubo durante el esperimento. Es necesario, pues, fijar el tapon al tubo por medio de algunas vueltas de alambre de cobre.

2921. Bien comprendidos todos estos esperimentos, nos queda todavía dar á conocer la dósis de materia que conviene emplear en ellos. Esta dósis varía necesariamente, porque ciertas materias tienen una fórmula tan sencilla que se deja percibir por el análisis mas grosero, mientras que otras ofrecen fórmulas tan complicadas que los análisis mas detenidos dejan todavía muchas dudas legítimas y ocasionan mas de una interpretacion.

Para obtener unos resultados seguros en todo análisis orgánico, conviene quemar una cantidad de materia susceptible de producir cuando menos:

30 á 40 centímetros de gas azoe.

150 á 400 centímetros cúbicos de ácido carbónico, si su dosis se determina en volúmen.

0,500 á 1,500 gramas (1) de ácido carbónico, si se le toma en peso.

(1) La grama equivale á 20,04 granos.

0,100 á 0,200 de agua.

Asi, las cantidades que se han de emplear variarán de una materia á otra, aun para la misma materia, segun la naturaleza del elemento cuya dósis se quiere determinar.

No cesaremos de recomendar el que se aumenten las cantidades de materia que se han de analizar, que se lleven hasta el punto de producir 1 ó 2 gramas de ácido carbónico, cuando se trata, por ejemplo, de unos productos como los ácidos grasos por los cuerpos análogos, cuyas fórmulas son tales, que el número de átomos de carbono ó de hidrógeno puede variar, por solo el efecto de los errores de observacion que se presentan en los análisis ordinarios. Cuando hay proporcion de buenas balanzas, se aprecia mas aumentar el cuidado que exige el análisis, sin hacer pasar el peso de la materia mas allá de 0,300 ó 0,400, á fin de hacer mas fácil la completa combustion.

Por lo demas, el mejor modo de verificar un análisis consiste en hacer 3 esperimentos bajo las mismas condiciones, pero quemando unas cantidades de materia crecientes, como 0,200, 0,400 ó 0,600. De esta suerte se descubren los errores constantes debidos al método, que no se podrian percibir jamás si se quemara siempre la misma dósis.

En el capítulo siguiente se encontrarán las consideraciones por las cuales nos debemos dirigir en las discusiones de los resultados que suministra el análisis elemental.

CAPITULO II.

DETERMINACION DEL NUMERO DE ATOMOS QUE CONTIENE UNA MATERIA ORGANICA.

2922. Ya hemos visto en el capítulo precedente cómo se ejecuta el análisis elemental de una sustancia orgánica cualquiera, y cómo se deduce la relacion de los átomos entre cada uno de sus principios. Pero tomado aisladamente, no basta este análisis para dar á conocer el número de los átomos, para asentar con certidumbre la relacion aproximada que se ha encontrado en su verdadero valor.

Es necesario conocer tambien el peso atómico de la materia, bien sea practicando el análisis de una de sus combinaciones, de la densidad de su vapor, ó por el exámen detenido de sus reacciones.

Con respecto á esto pueden dividirse las materias orgánicas en ácidos, gases, cuerpos volátiles y cuerpos neutros fijos. Estas cuatro clases de productos exigen la aplicacion de diversos métodos, que vamos á estudiar sucesivamente.

Al mismo tiempo se harán conocer los procedimientos que se emplean para espulsar el agua que estas sustancias pueden perder sin alterarse: porque esta agua perturbará todos los resultados, y por el contrario dará á conocer, cuando se ha determinado exactamente, un medio mas, para llegar al conocimiento de la verdad.

2923. En los ácidos se observan unas propiedades muy diversas relativamente al agua. Sin embargo, puede decirse que los ácidos orgánicos contienen generalmente á este líqui-

do, los unos en el estado de agua de cristalizacion, que pueden perder á una temperatura de ciento ó de ciento veinte grados; los otros no la contienen. La mayor parte tienen ademas agua combinada, que resiste enteramente á los procedimientos de desecacion ordinarios. Para obtener estos ácidos en estado de sequedad, es necesario convertirlos en sales, porque entonces la base, saturando al ácido, le hace perder la propiedad de retener el agua, y si se ha elegido bien, la misma sal no retiene agua combinada.

Es enteramente esencial el poder someter con alguna certeza el verdadero ácido seco al análisis, y se debe buscar con mucho cuidado cuáles son las bases que tienen mayor tendencia para formar las sales anhidras. El óxido de plata y el de plomo se hallan esencialmente en este caso. Se han elegido de preferencia estos dos óxidos en todos los análisis que se han practicado con atencion, para establecer la naturaleza real de los ácidos secos.

Se pueden poner en uso muchos métodos que vamos á describir sucesivamente:

El primero consiste en someter un peso determinado de ácido á la accion de un esceso de óxido de plomo. Se calienta la mezcla con el agua, hasta qué el ácido se haya neutralizado esactamente; despues se deseca el todo al baño de Maria, hasta que el peso de la masa no varie ya. Se conocia el peso del óxido de plomo y el del ácido, y por lo tanto la pérdida que se advierta indicará el peso del agua que contenia el ácido. Esta prueba tiene siempre buen éxito, cuando se tiene cuidado de tomar el óxido de plomo muy fino, bien exento á la vez de minio y de carbonato. Se introducen en un matraz de vidrio y de cuello corto 10 ó 12 gramas (200,40 ó 240,48 granos) de óxido con el estremo de un alambre de platino,

destinado á servir de agitador. Se pesa el todo, y despues se añade una ó dos gramas (20 ó 40 granos), que tambien se pesan con mucho cuidado. Se echa agua en el matraz, de manera que se forme una papilla líquida, y se le coloca en un baño de agua hirviendo, teniendo cuidado de agitar la materia de tiempo en tiempo para determinar la combinacion. Cuando el licor se ha neutralizado esactamente, se hace evaporar al agua, colocando el matraz en un pequeño baño de arena caliente, hasta el punto de hacer hervir el agua que contiene el matraz. Agitándola sin cesar y teniendo el matraz inclinado á 45° se evitan los sobresaltos, ó al menos, si se producen, no pueden arrojar ninguna porcion de la materia fuera del matraz. Cuando este aparece que se ha secado, se coloca el matraz en la balanza, y se determina la pérdida que ha esperimentado. Se le coloca de nuevo en un baño de agua hirviendo, se agita todavía durante algun tiempo, y se le vuelve á pesar; si se advierte que la pérdida permanece la misma que en el peso anterior, podrá considerarse como terminado el esperimento.

Haciendo conocer este ensayo la proporcion de agua que el ácido pierde, puede proporcionar el medio de rectificar su análisis, y de calcular la del ácido anhidro segun la del ácido hidratado. Pero todavía deja este ensayo alguna incertidumbre, porque la cantidad de agua que un ácido puede perder por este medio, varía con el estado del ácido, y no siempre se sabe de antemano cuál es el número de átomos que esta cantidad debe representar.

Sin embargo, cuando un ácido no es naturalmente el anhidro, se encuentra en general que retiene un átomo de agua, despues de haber sido desecado á 100 ó 120 grados, y que este átomo de agua se desprende por su combinacion con

el óxido de plomo. Es por lo tanto preferible el formar una sal de plomo puro, desecarla exactamente, determinar con precision las proporciones de la base y del ácido que contiene, y practicar en seguida el análisis como el de una sustancia orgánica cualquiera. La primera de estas pruebas da la relacion en que se combinan el ácido y la base, y sirve por esto para dar á conocer el peso atómico del ácido, ó cuando menos un múltiplo ó un submúltiplo de este peso. La segunda indica la naturaleza y proporcion de los elementos del ácido anhidro. Cuando las dos pruebas estan bien hechas, se encuentran números tales, que estando los átomos elementales representados por números enteros, es igual su suma al peso atómico del ácido, al mismo tiempo que sus relaciones se confunden con las que el análisis del mismo ácido indica. Cuando un análisis satisface á esta doble condicion, presenta muchas mas garantías de exactitud que si se hubiera practicado esclusivamente el análisis elemental, y se encuentra en la determinacion del peso del átomo un motivo á propósito para guiarnos en las investigaciones de las diversas causas de error, que se escapan con mucha frecuencia á los ojos mas esperimentados.

2924. La preparacion de la sal de plomo destinada al análisis no se verifica sin alguna dificultad; son necesarias grandes precauciones para obtenerla pura y constante. He aquí el método mas general que se emplea, á escepcion de algunos casos particulares de que hablaremos mas adelante.

Se forma desde luego con el ácido que se trata de analizar una sal de sosa ó de potasa perfectamente neutra, teniendo cuidado de evitar la presencia del ácido sulfúrico y del hidroclórico en las materias que se emplean. Por otra parte se disuelve nitrato de plomo cristalizado en el agua ti-

bia; se filtran los dos licores, y se coloca en una cápsula la disolucion de la sal orgánica. Esta se agita sin cesar con una varilla de vidrio, mientras se vierte en ella gota á gota el nitrato de plomo. Al momento se efectúa la doble descomposicion, y el precipitado se forma en seguida ordinariamente. Cuando se advierte que la precipitacion está cerca de su término, se detiene la adicion de nitrato de plomo, porque es esencial dejar en disolucion una porcion de sal orgánica. La mezcla se abandona á sí misma durante algunas horas, se decanta en seguida el licor claro, se recoge el precipitado sobre un filtro, y se le lava con cuidado hasta que las aguas de lavadura no presenten en la evaporacion un residuo sensible.

En general, este método proporciona una sal neutra en el estado de hidrato; pero que secándola á 100 ó 120 grados, pierde su agua enteramente. Algunas veces puede prepararse esta sal con mayor prontitud y en un estado que se preste mejor á las lavaduras. Para esto es necesario que pueda resistir á la accion del agua hirviendo, y entonces se hace hervir la disolucion de la sal orgánica, se vierte en ella la disolucion de nitrato de plomo con las precauciones ya indicadas, y se obtiene en seguida una sal de plomo anhidra, densa, granuda y arenosa, cuyas circunstancias la hacen mas fácil de lavar que la sal hidratada, que siempre es voluminosa y que forma una especie de jalea poco penetrable al agua de las lavaduras.

2925. Al indicar cuál de las sales de plomo es la que se descompone con el agua hirviendo, se hace ver el punto preciso de la dificultad y la preparacion de esta clase de sales. En efecto, hay sales orgánicas con bases de plomo, que se convierten por el lavado en sales ácidas ó en subsales. Este

efecto se verifica unas veces en frio, otras en el agua hirviendo, y otras, en fin, no se hace sensible ni aun en esta última circunstancia.

Se percibe con facilidad que la sal de plomo obtenida es sometida á varias influencias descomponentes de esta naturaleza, cuando las lavaduras que prolongadas aun mas allá del término ordinario, producen una agua que contiene siempre al ácido libre, ó algunas señales de sales plomíferas, y cuando sobre todo, el análisis de los precipitados no produce resultados constantes en los análisis practicados sobre unos precipitadospreparados separadamente. Es necesario, pues, no fiarse jamás de un solo análisis ó de los análisis practicados sobre la misma sal de plomo; sino mas bien, por el contrario, preparar separadamente muchas porciones de sal, lavarlas y analizarlas separadamente para confrontar los resultados. Cuando la sal es alterable, se obtienen los números mas discordantes.

Facil es advertir segun lo que precede, que para las sales que el agua fria puede descomponer, se debe cuando su naturaleza lo permite recurrir al alcohol como vehículo. De esta manera se pueden producir sales neutras en unas circunstancias que no permiten el empleo del agua.

Algunos químicos prefieren el acetato de plomo al nitrato; otros ponen el ácido orgánico en contacto con una disolucion de acetato de plomo trivásico. Estos métodos pueden ser buenos para algunos casos determinados. Los ensayos que se practican primeramente para fijar la naturaleza de los reactivos son los que convienen á cada ácido en particular.

2926. Hay casos poco numerosos en que el ácido forma con el protóxido de plomo una sal neutra soluble. La preparacion no ofrece entonces ninguna dificultad, y gene-

ralmente la sal pierde desecándola á 120 grados toda el agua que puede contener.

Se favorece singularmente la desecacion de estas sales esponiéndolas en el vacio al lado de una cápsula que contenga ácido sulfúrico concentrado. Cuando se pone la sal de plomo en un tubo y se introduce en un baño de arena caliente á 120 grados, y despues se coloca el todo en el vacio, la desecacion es siempre tan completa como puede serlo, al cabo de algunas horas. Si la sal retiene agua puede admitirse que no la perderá por ningun medio.

Puede suplırse el efecto del vacio por el de una corriente de aire seco. Las figuras manifiestan las disposiciones mas sencillas que se pueden dar al aparato en el caso tan frecuente en que se trata de desecar una materia orgánica destinada al análisis.

Estos aparatos no exigen por decirlo así ninguna esplicacion. Se advierte que el paso determinado por la llave ó por el sifon *a*, hace pasar el aire al traves del tubo *b* que contiene la sustancia de que está colocado en un baño deMaría, caliente á 100, ó 120 y aun á 150 grados, el aire llega seco despues de haber atravesado el tubo *c* que contiene el cloruro de cálcio.

2927. Cuando la sal de plomo está seca se pesan con rapidez 1 ó 2 gramas (20 ó 40 granos) para hacer su análisis. Sucede muchas veces que esta clase de productos absorven la humedad mientras se los pesa, es necesario por lo tanto practicar esta operacion con la velocidad posible para evitar cuanto se pueda esta causa de error. La sal se pesa ordinariamente en la misma cápsula en que debe verificarse su descomposicion. Esta puede operarse de muchas maneras con unos resultados igualmente exactos. El método de M. Berzelius con-

siste en colocar á la materia en un vidrio de reló que se calienta suavemente por medio de una lámpara de alcohol. La sal orgánica se inflama cuando ha llegado á cierta temperatura, y en la mayor parte de los casos continúa ardiendo como la yesca, de suerte que puede retirarse la lámpara luego que la ignicion se presenta en un punto cualquiera. Por este medio se efectua con lentitud y sin saltar fuera del vidrio. Si se deja obrar á la vez la lámpara y la ignicion propia del cuerpo, la combustion será demasiado viva y una porcion del residuo será lanzado fuera. Luego que la combustion ha terminado, se compone del residuo de óxido de plomo y de plomo metálico. Es necesario pesarle, y rociarle despues con ácido acético para que disuelva al óxido de plomo; se lava todo por decantacion y se seca el plomo restante. Calculando la cantidad de óxido que representa y reuniéndola á la que el ácido acético ha disuelto, se obtiene el peso exacto del óxido de plomo, y por la pérdida que la materia esperimenta, el del ácido orgánico.

De esta manera se puede convertir el óxido de plomo en sulfato; para esto es necesario pasar la sal de plomo á una cápsula delgada de platino. Se le rocia con alcohol al cual se añade un poco mas de ácido sulfúrico del que se necesita para descomponer la sal; se inflama al alcohol y se le deja arder hasta que se consuma; el calor que se produce determina la descomposicion de la sal y las mas veces la combustion del mismo ácido. Por medio de un soplete se proyecta la llama de una lámpara de alcohol sobre la cápsula, para terminar la descomposicion, ó para evaporar el esceso de ácido sulfúrico. Procediendo con precaucion, la masa se encuentra bien pronto bastante seca para poder calentar la cápsula por debajo sin temor de que sea espulsada la sustancia. Si el sul-

fato restante no es blanco, se vuelve á empezar la operacion y entonces se obtiene por resíduo un sulfato muy blanco, y muy puro que se pesa. Cuando el ácido es vólatil, no hay necesidad de alcohol sino para mojar la sustancia y facilitar á la materia su union con el ácido sulfúrico en todas sus partes.

Por uno ú otro de estos esperimentos se conoce la relacion en que se hallan combinados el ácido y el óxido de plomo, y por una proporcion se deduce la cantidad de ácido que corresponde á un átomo de protóxido de plomo. Esta cantidad representa el peso atómico del ácido, ó al menos un múltiplo ó un submúltiplo de este peso.

Conociendo la proporcion de materia orgánica que entra en la sal de plomo, se puede proceder al análisis de esta por medio de óxido de cobre, como si se tratara de una sustancia orgánica cualquiera. El óxido de plomo no esperimenta ningun cambio en este análisis, y debe considerarse como una materia estraña, inerte, cuyo efecto se limitaría á disminuir el peso de la sustancia analizada.

Conociendo la proporcion de los elementos que constituyen el ácido orgánico, se busca el número de átomos que representa cada uno de ellos. En seguida se toma la suma de los pesos de estos átomos reunidos y se encuentra, si las operaciones están bien practicadas que es igual al peso atómico ya determinado, ó que se halla en relacion simple con él.

Algunos ejemplos aclarados mas adelante, darán una idea exacta del uso de estos métodos, que se aplican no solamente á todos los ácidos, sino tambien, segun los numerosos esperimentos de M. Berzelius, á una multitud de sustancias orgánicas, que poseyendo por otra parte todos los caracteres

de los cuerpos neutros, tienen sin embargo la facultad de unirse en proporciones determinadas con el óxido de plomo: el azucar, la goma y otros muchos cuerpos se hallan en este caso.

2928. Cuando se encuentra que el ácido desecado y el ácido existente en la sal de plomo poseen la misma composicion, hay siempre motivo para temer que la sal no haya retenido agua: entonces es necesario proceder á la preparacion y al análisis de la sal de plata.

Cuando esta es insolubre se la obtiene fácilmente vertiendo gota á gota una disolucion neutra de nitrato de plata en una disolucion bien neutra tambien de sal orgánica con bases de potasa ó de sosa. La sal lavada y seca puede someterse al análisis.

Cuando la sal de plata es solubre, se la obtiene obrando directamente sobre el ácido de plata, ó el carbonato de plata hidratados. Muchas veces es suficiente verter en una disolucion neutra de nitrato de plata, que se halle un poco concentrada, otra disolucion concentrada tambien de ácido orgánico, saturada por una base alcalina. Al cabo de algun tiempo la sal orgánica cristaliza y puede separarse por decantacion, y desecarse despues sobre unos papeles sin cola.

Cuando la sal de plata está formada por un ácido vólatil, será peligroso el secarla al calor. Pero se consigue fácilmente privarla de agua esponiéndola en el vacio seco, ó dejándola algunos dias en una campana al lado de una cápsula que contenga ácido sulfúrico concentrado.

Seca ya la sal de plata se la puede analizar con mucha facilidad, descomponiéndola simplemente por medio del fuego; el residuo es plata metálica. Este análisis se hace en un

pequeño crisol de porcelana pesado de antemano. La sal se pesa tambien en el crisol, este se calienta poco á poco, y cuando el ácido se ha quemado, se eleva la temperatura al grado rojo para destruir algunas señales de carbon. La pérdida que se esperimenta dá el peso del ácido y el de el oxígeno de la base. Como se conoce el peso de la plata, se deduce el del oxígeno á quien está unida; el resto representa el ácido.

Por último, se procede al análisis elemental de la sal de plata, como se ha verificado para la sal de plomo, y se comparan los resultados de los dos esperimentos.

2929. En rigor es muy posible que un ácido retenga el agua, aun cuando esté combinado con el óxido de plata, y en este caso solo quedan dos métodos para llegar al conocimiento de su verdadera naturaleza.

Se sabe que los éteres formados por los ácidos orgánicos tienen un átomo de agua solamente. Se sabe tambien que se hallan en el mismo caso las sales neutras desecadas que producen estos ácidos con el amoniaco.

No siempre es fácil eterizar esta clase de ácidos, pero cuando se puede, es necesario no descuidar el poner en práctica este recurso. El análisis del eter se practica como el de una materia orgánica cualquiera, y su fórmula se debe representar por

$$A + H^8 C^8, H^2 O,$$

A, es la fórmula del ácido supuesto seco.

Cuando no se puede obtener un eter, es necesario recurrir al exámen de la sal amoniacal, lo que no siempre es facil, porque muchos de estos compuestos pasan con facilidad al estado de bi-sales y no cristalizan sino bajo esta forma.

Un trabajo general bien practicado, sobre las sales amo-

niacales formadas por los ácidos orgánicos, sería una de las cosas mas útiles que se pueden ejecutar para los adelantos de la química orgánica.

Atendiendo á que se conocen las leyes que rigen á las diversas combinaciones de estos ácidos relativamente al amoniaco, es necesario atenerse á producir unas sales neutras, desecarlas en el vacio, asegurarse cuáles han conservado su neutralidad, y hacer el análisis como el de una materia azoada cualquiera.

Por el cálculo se reconoce en seguida cuál es la relacion del ácido, de la base, y del agua. Hasta el presente todo conduce á creer que en las sales amoniacales, neutras y secas queda siempre un átomo de agua en el estado de agua, y por consecuencia, estraño á la composicion del ácido, lo cual permite reconocer la naturaleza del ácido seco.

2930. Se puede sacar partido de las sales amoniacales para fijar con prontitud el peso atómico de un ácido. Supongamos en efecto, que se haya de analizar este ácido libre, y que se queme en seguida una cantidad conveniente de su sal neutra amoniacal en un tubo con el óxido de cobre, despues de haber purgado el tubo de aire. Recogiendo todo el gas que proviene de esta combustion, y determinando la relacion del ácido carbónico con el azoe en este gas, se podrá calcular el peso atómico del ácido.

En efecto, dos volúmenes de azoe corresponden á una cantidad de ácido carbónico que será siempre exactamente igual al número de átomos de carbono existentes en el átomo del ácido.

Así, hallando que el azoe está con el ácido carbónico en la relacion de 1 á 4, se concluirá, si la sal es neutra, que el ácido contiene 8 átomos de carbono.

Sentado esto, el análisis elemental del ácido, permitirá calcular los átomos de hidrógeno y de oxígeno que corresponden á 8 átomos de carbono, y el todo formará el átomo del ácido analizado. Pero este ácido podrá estar unido al agua, y esto no se puede conocer por este esperimento: en este caso, será preciso recurrir á los métodos indicados anteriormente.

2931. Cuando la materia que se trata de analizar juega el papel de base, se procede de una manera análoga; pero entonces se deduce el peso atómico de una de las combinaciones que forma con un ácido.

Son diversos los procedimientos que se pueden emplear para esto: el mas sencillo consiste en pesar cierta cantidad de la base, desecada primeramente á la temperatura de 120°, disolverla en el alcohol, dilatar en agua la disolucion para obtener la base muy dividida, hacer hervir la mezcla para espulsar el alcohol, y por último saturar, muy exactamente la base por el ácido sulfúrico. Descomponiendo en seguida esta sal neutra por el cloruro de bario, se obtiene sulfato de barita, de donde se deduce el peso del ácido sulfúrico que se necesita para saturar un peso determinado de base anhidra.

Tambien se puede tomar el sulfato cristalizado, y determinar, operando sobre cuatro ó cinco gramas (de 80 á 100 granos), la cantidad de sulfato de barita que puede suministrar tratándole por el cloruro de bario. Para saber la cantidad de base orgánica que contiene, se le analiza en seguida por medio del óxido de cobre. En semejante caso, es necesario colocar despues del tubo que contiene al cloruro de calcio, un tubo que contenga borax mezclado con peróxido de plomo, á fin de detener algun poco de ácido sulfuroso que pudiera venir á aumentar el peso del ácido carbónico absorvido por el

aparato de la potasa. Determinado el carbono de esta manera, servirá para calcular la misma base, de suerte que si el ácido y la base reunidos no representan la totalidad del sulfato, se tendrá por la pérdida el peso del agua de cristalizacion de la sal, que algunas veces es imposible estraer de ella enteramente, por los medios ordinarios de desecacion.

Estos métodos, aplicables á los alcalis vegetales, pueden justificarse por un procedimiento muy sencillo debido á M. Liebig. Este consiste en combinar la base seca con el ácido hidroclórico seco, y en determinar el esceso de peso que toma por la combinacion. El aparato se compone de un balon que suministra ácido hidroclórico; de un tubo largo que contiene cloruro de cálcio fundido, en el cual se deseca el gas; de una bola que contiene á la base desecada y pesada, y por último, de un pequeño tubo que contiene cloruro de cálcio.

Durante una hora se hace desprender ácido hidroclórico, teniendo cuidado de sacudir la bola de tiempo en tiempo, para cambiar la superficie y calentarla por todas partes para favorecer la combinacion. Al cabo de este tiempo se suprime la emanacion de ácido hidroclórico, y en su lugar se introduce aire, haciéndole pasar al través del tubo largo que contiene el cloruro de cálcio. Cuando queda espulsado todo el ácido hidroclórico gaseoso, se aisla la bola y se la pesa.

La sal formada disuelta en el agua, debe ser neutra; descomponiéndola por el nitrato de plata, debe suministrar una cantidad de cloruro de plata correspondiente al esceso de peso que la bola ha adquirido: esta comprobacion no se debe descuidar.

2932. Hay algunos cuerpos que aunque susceptibles de unirse á los ácidos, son demasiado volátiles para poderlos probar de esta suerte: citaré como ejemplo al alcanfor.

Se pesa una cantidad conveniente de este cuerpo, 20 gránaos por ejemplo, y se la pone sobre el mercurio, en una probeta graduada. Se hace pasar á esta una medida conocida de ácido hidroclórico seco, y se añaden nuevas porciones de gas, hasta que siendo el mismo el nivel del mercurio dentro y fuera de la campana, haya cesado completamente la absorcion. Se mide el gas restante y restándole del que se ha introducido, se conoce el volúmen y por consecuencia el peso de los gases combinados.

En general, las combinaciones de este género son débiles; se destruyen al aire, no resisten á una disminucion de presion, y por último, pueden sin duda en ciertos casos disolver cierta cantidad de gas hidroclórico. Sin embargo, es necesario no tener una confianza absoluta en semejantes resultados; pero en defecto de otros mejores, será bien servirse de ellos para buscar los pesos atómicos de todos aquellos cuerpos que no se prestan á combinaciones muy estables.

2933. Si se trata en fin, de cuerpos neutros, incapaces de formar compuestos con otros cuerpos, se los debe dividir en tres clases. Los unos son volátiles, y permiten buscar su peso atómico por la densidad de sus vapores; los otros son fijos, pero provienen de cuerpos cuyo peso atómico se conoce por una reaccion muy sencilla, ó se trasforman, por una accion muy sencilla tambien, en sustancias de un peso atómico conocido; los últimos en fin, son fijos, y no se refieren á una sustancia conocida por ninguna reaccion especial y limpia. En el primer caso, se puede determinar el peso atómico; en el segundo se llega á un número atómico en razon simple al menos, con la verdadera; en el tercero nada impide el análisis, pero entonces permanece muy incierto, y debe considerarse como una aproximacion cuya verdadera in-

terpretacion exije el descubrimiento de nuevos hechos.

2934. Cuando una sustancia es vólatil, nada hay mas facil que determinar la densidad de su vapor. El procedimiento mas cómodo consiste en general, en calentar un balon de cuello afilado que contenga un esceso de la materia, en un baño cuya temperatura ascienda á 20 ó 40° sobre el punto de ebullicion de la sustancia. Cuando el esceso de materia ha sido espulsado del vaso por la ebullicion, se cierra el estremo del balon por medio de un soplete. De esta manera se obtiene un vaso lleno de vapor á una temperatura conocida, bajo la presion de la atmósfera, en el momento en que se ha cerrado el balon. Determinando el volúmen del balon y el peso de la materia que se halla en él, se tienen todos los elementos necesarios para calcular la densidad del vapor.

Este procedimiento solo es aplicable á sustancias homogéneas y de una pureza perfecta. En efecto, como es necesario emplear un esceso de materia para espulsar el aire del balon, es claro que si contuviera alguna impureza formada de una sustancia mas fija, se concentraría en el vaso, y crecería mucho el peso aparente del vapor. Unos productos bastante puros para dar resultados analíticos al poco mas ó menos exáctos, podrán pues, suministrar por esta causa unos resultados muy viciosos, cuando se los someta á esta clase de prueba que exije una pureza absoluta.

Sentado esto, voy á describir los aparatos que empleo hace mucho tiempo, y á dar á conocer las precauciones que me han parecido necesarias en las diversas circunstancias que se pueden ofrecer. Debo mencionar tambien, las modificaciones hechas á este procedimiento por M. Mitscherlich. Estas consisten principalmente, en reemplazar los balones por unos tubos cilíndricos, afilados por un estremo. Como el em-

pleo de estos tubos exije el uso de unas calderas de una forma particular, jamás me he querido servir de ellos, aunque ya habia pensado hace mucho tiempo ponerlos en uso; pero estoy en la persuacion íntima de que las densidades del vapor, son tan fáciles de determinar, que bien pronto todo químico un poco cuidadoso, querrá servirse de ellas como de un escelente medio de crítica para el análisis de los cuerpos volátiles. Será pues, necesario dejar á esta operacion toda su sencillez, hacerla esencialmente práctica, y tal, en fin, que con una caldera ordinaria de fundicion, y algunos pedazos de alambre de hierro se pueda ejecutar. Esto es lo que he practicado desde el orígen, y lo que continúo haciendo, no habiendo sido jamás mi objeto el crear un aparato mas para los gabinetes de física, sino dar á los químicos un procedimiento sencillo y eminentemente práctico á la par que exacto. Los tubos tienen por otra parte, el grave inconveniente de ofrecer una capacidad demasiado pequeña, á menos que no se los elija de un diámetro demasiado grande para poder afilar con facilidad uno de sus estremos, ó de una longitud que exija unos aparatos costosos y poco manejables.

2935. Para tomar una densidad de vapor, cualquiera que sea el caso que pueda presentarse, es necesario estar provisto de muchos aparatos bien comparados, á saber:

1.° Una balanza susceptible de pesar 100 gramas (200,4 granos), ó milígramas al poco mas ó menos. En la actualidad se construyen balanzas escelentes, en Francia, en los talleres de M. Fortin. Estas balanzas reunen á su forma elegante la sensibilidad y rapidez convenientes para el peso.

2.° Un termómetro susceptible de elevarse hasta la ebullicion del mercurio.

3.° Un barómetro exacto.

4.º Una campana estrecha graduada en centímetros cúbicos (1) que pueda contener 100 ó 150 de estos centímetros, y que permita apreciar un quinto de centímetro cúbico. Es conveniente que esta campana solo tenga dos centímetros de diámetro.

Obtenidos estos aparatos que deben encontrarse en todos los laboratorios, se determinarán facilmente todas las densidades de vapor que se ofrezcan conocer.

Se sabe que en general, la densidad de un vapor se deduce del peso de un volúmen dado de este vapor, medido á una temperatura y bajo una presion conocidas. Por el cálculo se reduce el volúmen al que sería á la temperatura de 0º y bajo la presion de 0,760; por este medio se obtiene el peso de una fraccion de lítro (2) del vapor, el peso del lítro, y por consecuencia la densidad del vapor comparada con la del aire, siendo conocido el peso del lítro de este último.

2936. El vaso en que debe producirse el vapor, es un simple balon ordinario que se elije de un vidrio puro, igual y no demasiado grueso. Su capacidad puede variar de 250 á 500 centímetros cúbicos. No aconsejo el que se empleen mas grandes, porque es generalmente inútil; pero creo que si son mas pequeños, y no se los dá mas de 100 centímetros cúbicos, por ejemplo, podrán ocasionarse algunos errores perniciosos. En semejante caso, las faltas ordinarias sobre la determinacion de la capacidad, egercen una influencia muy notable sobre el resultado definitivo. El balon se lava muchas veces con agua destilada, despues se le seca bien calentándole é introduciendo en él aire por medio de un fuelle. Cuando el balon está bien seco y limpio, se le reblandece el

(1) El centímetro cúbico equivale á 138, 032 líneas cúbicas.
(2) El lítro equivale á cerca de dos cuartillos.

cuello por la parte próxima á la panza, por medio de la lámpara de esmaltador. Calentando durante algun tiempo el cuello se estrecha, y el espesor del vidrio reblandecido aumenta. Cuando esto se ha verificado , se estira el cuello de manera que se forme un tubo largo capilar, y este se encorva repentinamente hasta que forme un ángulo recto con la direccion primitiva del cuello. Las figuras de la lámina indican las diversas épocas de esta operacion, tan sencilla por otra parte.

El cuello se marca en *a*, por medio de una piedra de chispa cortante, y haciendo un pequeño esfuerzo se rompe el tubo con limpieza por el punto marcado. Conseguido esto, se ensaya el estremo capitular adhente al cuello, por medio del soplete; si se reblandece bien, si se suelda y cierra facilmente, se podrá emplear el balon.

Sucede con frecuencia, y sobre todo en los valones que han permanecido mucho tiempo en un sitio húmedo, que el vidrio del cuello se hace escamoso, cuando se le calienta á la lámpara. Otras veces el vidrio se devitrifica y endurece ; y otras en fin, el balon está formado de un vidrio algo plomoso , bien sea espresamente , bien porque se hayan hecho entrar despojos de cristal en la composicion. En estos tres casas se funde mal el vidrio al soplete, y es muy dificil formar la punta. Por esto es muy conveniente el ensayar siempre la calidad del vidrio, para no esponerse á practicar un esperimento que tendria mal éxito, precisamente, al fin de la operacion.

Cuando el balon está afilado, seco y frio, y contiene un aire que se puede considerar generalmente como seco, sin que resulte un error muy grave, se le pone sobre la balanza con la punta abierta. Si se puede disponer de una máquina neumática, es mucho mejor llenarlo de antemano de aire bien

seco. Para esto se coloca el balon debajo de la campana de la máquina, se hace el vacio, y luego se restituye el aire forzándole á pasar al través de un tubo lleno de cloruro de calcio. Practicando dos ó tres veces esta operacion se llega á desecar con mucha exactitud el aire que contiene el balon. Concluido esto, se conduce á la balanza el balon cuya punta permanece constantemente abierta y se le pesa con mucha exactitud dejándole reposar en el platillo, para mayor seguridad unos diez minutos. Algunas veces se advierte que el balon aumenta una pequeña cantidad, y esto consiste en que el contacto de las manos eleva un poco la temperatura. Cuando el peso ha quedado estable, se toma la temperatura del aire contenido en la misma caja de la balanza, y se anota, como tambien la altura del barómetro.

Cuando no se ha tenido el cuidado suficiente de desecar el aire contenido en el balon, la densidad hallada será demasiado crecida; pero aun en el caso mas desfavorable, es decir, cuando el aire está casi saturado de humedad, el esceso de densidad que se encuentra no puede modificar en nada las consecuencias del esperimento.

Si la materia sobre que se opera es de tal naturaleza que puede reaccionar sobre el aire atmosférico, es necesario volver á poner el balon debajo de la campana de la máquina neumática y hacer el vacio. El aire que se ha estraido se sustituye con ácido carbónico ó con hidrógeno, y se reitera dos ó tres veces la operacion. El balon está lleno tambien de ácido carbónico ó de hidrogeno puro; este caso se ha presentado muy rara vez hasta el presente.

2937. Terminadas las operaciones precedentes, se calienta suavemente el balon, y se introduce el pico en la sustancia, que naturalmente es líquida ó fundida por un calor

suave en caso necesario. A medida que el balon se enfria, el líquido asciende y se esparce en su interior. Se introducen al poco mas ó menos unos ciento á ciento veinte granos.

Cuando se opera sobre un cuerpo líquido é hirviendo á la temperatura de 100° ó mas, se practica sin dificultad esta operacion.

Cuando la sustancia es muy volatil, se desarrollan muchos vapores, tan luego como llegan al balon caliente; estos se mezclan con el aire, detienen la absorcion y muchas veces ocasionan una dilatacion susceptible de espulsar de nuevo una parte del aire contenido en el balon. Para remediar esta pequeña dificultad, se mantiene la punta introducida en el líquido y se humedece el balon por la parte de afuera con un poco de eter sulfúrico, y se sopla para facilitar su evaporacion; por este medio se verifica la absorcion con rapidez y el líquido asciende al balon.

Cuando por otra parte se opera sobre una materia cuyo punto de fusion es un poco elevado, esta se fija en el cuello á medida que llega é impide continuar la absorcion. Para oviar este inconveniente es necesario coger el balon con unas tenazas apropósito y calentarle sobre un fuego de carbon, de manera que el tubo capilar participe de la elevacion de temperatura. Introduciendo entonces la punta en la sustancia líquida, esta asciende sin fijarse, y pasa á ocupar la panza del balon, á la cual se deja llegar una cantidad conveniente.

Concluido todo esto se dispone el balon en el baño donde debe terminarse el esperimento. El agua se emplea como líquido, si la materia hierve antes de los 80°; si hierve un poco antes de los 200°, se emplea el aceite; y por ultimo, si necesita para hervir una temperatura mas elevada, se emplea la aleacion fusible de D'arcet.

Con un baño de aceite fijo, es muy posible elevar la temperatura á 300° ; pero entonces es necesario hacer el esperimento al aire libre para evitar un incendio que pudiera muy bien acontecer. Con esta precaucion, es las mas veces inútil el empleo de la aleacion fusible, con respecto á las sustancias orgánicas.

En general, el baño debe estar en estado de soportar una temperatura de 20° lo menos y mejor de 30° ó 40° sobre el punto de ebullicion de la materia que se trata.

La esperiencia acredita que si solo se eleva 8 ó 10° sobre el punto de ebullicion, será sensiblemente demasiado grande la densidad hallada. El error podrá ser de una vigésima ó de una trigésima parte, como si las leyes de Mariotte y de Gay Lussac no fueran aplicables con rigor á los vapores tomados demasiado próximos al punto en que pueden convertirse en líquidos. Cuando la temperatura se eleva á 20 ó 30° sobre el punto antedicho, se obtiene una densidad exacta.

2938. El balon se fija en el baño que está encerrado en una vasija de fundicion, por unos medios muy sencillos. Yo tomo, por egemplo, un triángulo de alambre de hierro bien fuerte, cuyos lados están encorvados en *s*. El balon descansa sobre el triángulo y se le sujeta con tres alambres que estan ligados al triángulo, y que se retuercen por encima del balon apretándole bastante para que no se pueda mover. Dispuesto de este modo se introduce el triángulo en la vasija, y se mantiene en su lugar por medio de tres pesos de plomo que se suspenden en cada uno de los costados. Muy bien pueden imaginarse otras muchas disposiciones. Despues de haber empleado mucho tiempo la que acabo de describir, he inventado otro aparato que sirve á la vez para lastrar el balon y sostenerle, conteniendo además los termómetros necesarios.

La maniobra que se necesita para determinar una densidad, está tan simplificada por este aparato, que en menos de una hora puede quedar terminada la operacion.

Un termómetro colocado en el baño indica la temperatura. Muy bien puede colocarse la vasija en el fuego antes de empezar la operacion, y hacer adquirir al baño una temperatura de 40 ó 50°: introduciendo repentinamente el triángulo y su balon nada hay que temer. El fuego se activa de una manera conveniente, hasta llegar al punto de ebullicion de la materia.

Si se opera sobre un baño de agua, se la deja calentar hasta la ebullicion, y se tiene cuidado de mantenerla á esta temperatura durante diez minutos lo menos, antes de cerrar el balon.

Tan luego como se llega al punto de ebullicion de la materia, se ven escapar por el pico del balon unas burbujas de vapor que producen al momento un surtidor contínuo. Cuando todo el esceso de líquido ha desaparecido y el balon no contiene ya sino vapor, se detiene este surtidor, y solo se advierten de tiempo en tiempo algunas señales de vapor, á medida que la elevacion de temperatura determina la dilatacion del vapor y espulsa algunas pequeñas porciones fuera del balon.

Cuando la temperatura se ha elevado á 100° y se mantiene á este punto, no se desprende nada de apreciable luego que han pasado algunos minutos. Sin embargo, es mejor prolongar todavia la ebullicion del agua, para asegurarse de que el equilibrio de temperatura se ha establecido bien en todo el sistema.

Para cerrar el balon me sirvo del soplete y de una lámpara de alcohol muy sencilla. Esta consiste en un tubo de

vidrio, provisto de una mecha y de un mango de alambre de hierro, de 51 á 62 lineas de longitud. Fácil es comprender que no se puede emplear la luz de una bugía para esta operacion, porque la corriente del aire caliente que se eleva del horno, fundiria la bugía y trastornaría la llama, de manera que se haría muy difícil el cierre.

Por medio de la pequeña lámpara, debajo de la cual se coloca una pala con ascuas, que sirve de pantalla para impedir que la corriente de aire caliente perturbe la llama, se cierra en un instante el pico del balon, con el auxilio del soplete.

Cuando el cierre parece que se ha verificado, basta para asegurarse de ello, soplar sobre el pico para enfriarle. El vapor se condensa en él y forma una columna líquida que se fija en el estremo del tubo por medio de la capilaridad : cuando el pico no está bien cerrado no se presenta este fenómeno.

2939. Si se opera sobre una sustancia que exige el baño de aceite, es necesario mayor precaucion para asegurarse que la temperatura del baño y la del vapor son bien idénticas. Fácil es comprender, por egemplo, que cuando la temperatura del baño se eleva un poco, el aceite está siempre mas caliente que el vapor, que solo recibe su temperatura del baño de aceite. Esta circunstancia no se presenta cuando se tiene un baño de temperatura constante, como el baño de agua hirviendo; porque entonces prolongando el tiempo de la ebullicion, concluye por establecerse el equilibrio. Comparando los dos casos, se encuentra facilmente el único remedio que se puede aplicar á la marcha del baño de aceite.

Cuando se ha llegado á 15 ó 20° bajo el término en que se quiere detener, es necesario cerrar todas las aberturas del

horno para sofocar el fuego. Por este medio se eleva la temperatura con mayor lentitud. Por último, cuando se llega á 5 ó 6° del término del esperimento, es necesario retirar el fuego del horno. Desde esta época la elevacion de temperatura se hace mas lenta, y se establece el equilibrio entre el aceite y el vapor. Cuando se ha llegado al grado que se desea se cierra el balon.

En el mismo momento se determina la temperatura que indica el termómetro y la presion que ordinariamente no ha tenido tiempo de cambiar.

2940. Retirada la vasija del fuego, se saca el triángulo con el balon, y se dejan escurrir y enfriar. Se desata el balon y se le enjuga con el mayor cuidado. Cuando está limpio y frio se le vuelve á colocar sobre la balanza, se determina el aumento ó disminucion de peso que ha esperimentado, y se anota la diferencia.

En seguida se introduce el pico del balon en el mercurio y se rompe la punta. El mercurio entra en el balon y le llena, si el esceso de materia ha sido suficiente para espulsar todo el aire. En el caso contrario queda cierta cantidad de aire que se tiene en cuenta. La presencia del aire conduce el esperimento á las mismas condiciones que si se hubiera empleado un balon mas pequeño, cuya capacidad fuera igual al volúmen del aire desalojado; este es el único inconveniente que resulta.

Para medir el volúmen de este aire, se quiebra poco á poco el cuello capilar del balon, por medio de unos alicates operando debajo del mercurio, deteniéndose cuando se llega á la parte en que empieza á ensancharse. Sin esta precaucion, sería imposible trasvasar este aire para medirle, y la destruccion del tubo capilar que es tan poca, relativamente

á la capacidad total del balon, es de poca importancia, y el error que resulta de ella se puede muy bien despreciar.

Invirtiendo el balon debajo de una campana pequeña, se recoge el aire, y este se conduce sobre el agua. En seguida se trasvasa á un tubo graduado, en el cual se mide con exactitud anotando la temperatura del agua. Cuando el esperimento está bien hecho rara vez se obtiene mas de dos ó tres centímetros cúbicos (276,094 á 414,096 líneas cúbicas) de aire y algunas veces medio centímetro cúbico y aun menos.

En cuanto á la capacidad total del balon, basta verter el mercurio que contiene, en uná campana estrecha graduada, para evaluarle con una precision suficiente. En caso necesario, se podria vaciar el mercurio, y pesar el balon lleno de agua : esto daria la capacidad de una manera mas rigurosa.

2941. Por medio de estos datos, es fácil conocer el peso del vapor y su volúmen, de donde se deduce su densidad.

El peso del vapor se compone del esceso de peso del balon lleno del vapor que produce el esperimento, y del peso del aire desalojado por el balon, que es necesario calcular. Conociendo el volúmen del balon, la temperatura del aire en el momento en que se verifica el peso, y su presion, se reduce este volúmen á 0° y 0, 76 y este volúmen corregido, se le convierte en peso, por medio del peso conocido del litro de aire, en estas dos circunstancias. Este peso, añadido al esceso observado produce el peso del vapor.

Su volúmen exige algunos cálculos mas. Como el balon se ha dilatado desde luego, es necesario buscar el volúmen que tenia á la temperatura á que se hizo llegar el vapor: esto es muy fácil, puesto que se conoce la dilatacion cúbica

del vidrio, para cada grado del termómetro, en los límites de esta clase de esperim entos.

Teniendo por este medio el verdadero volúmen del vapor, á la temperatura y á la presion bajo las cuales se ha cerrado el balon, se le reduce á 0° y 0, 76.

Cuando se ha restado el aire contenido en el balon, se corrige lo mismo el volúmen de este aire para la humedad, la temperatura y la presion, refiriéndose á lo que sería si estuviera seco, á 0° y á 0, 76.

Restando este último volúmen del precedente, se obtiene el verdadero volúmen del vapor.

Cuando se resta del aire, es necesario calcular el peso para sustraerlo tambien del peso del vapor hallado anteriormente.

Practicadas estas diversas operaciones, queda el peso y el volumen del vapor puro. De este se deduce el peso del litro, y por consecuencia, la densidad del vapor.

Practicando un poco esta clase de cálculos y su marcha, bastan cuando mas, diez minutos para llegar al resultado. Por lo demás, es evidente que á pesar del número de datos que intervienen, como todos estan perfectamente conocidos, el resultado final puede ser de una exactitud perfecta, ó al menos muy suficiente para la determinacion de que se trata.

Un egemplo presentará mucho mas fácil la marcha de estos detalles. Este se halla en la série de egemplos análogos que nos han parecido precisos para familiarizar al lector con el empleo de los métodos ó de los cálculos necesarios en el análisis orgánico, y por él terminaremos este capítulo.

Para la inteligencia de los egemplos de los cálculos co-

locados aqui, basta recordar los números siguientes que se han adoptado para ellos.

Peso atómico.		Densidad.
Oxígeno. . .	100.	1,1026
Carbono. . .	38,26.	0,4216
Hidrógeno. .	6,25.	0,0688
Azoe.. . . .	88,52.	0,9767
Cloro. . . .	221,32. , ...	2,4460

2942. *Acido acético.* Como por la simple desecacion en el vacío en frio, se le puede privar al acetato neutro de plomo de toda su agua, M. Berzelius se ha servido de esta sal para hacer el análisis del ácido acético. Quemando esta sal seca en un vidrio de reló, y pesando el óxido ó el plomo que se obtienen, ha encontrado que está formada de:

31,48	ácido acético
68,52	óxido de plomo
100,00	

Este esperimento da el peso atómico del ácido, por medio de la proporcion siguiente: $31,48 : 68,52 :: x : 1394,5$. Este último número representa el peso atómico del óxido de plomo, y x el del ácido acético. De aquí se saca $x = \frac{31,48 \times 1394,5}{68,52} = 640,6$.

Por otra parte, un grama 060 del mismo acetato seco, que representa 0, grama 333 de ácido acético, han suministrado 0, grama 574 de ácido carbónico, y 0, grama 180 de agua, por una combustion convenientemente ejecutada.

0,574 ácido carbónico que contiene	0,1588 de carbono.
0,180 de agua que contiene. . .	0,0199 de hidrógeno.
	0,1543 que representa el oxígeno.
	0,3330 peso del ácido.

Partiendo de este análisis, se puede calcular lo que habrán dado 640,6 de ácido acético, y se encuentran los números siguientes :

304,18	carbono
38,24	hidrógeno
298,18	oxígeno.
640,60	ácido acético.

Ahora falta buscar el número de cada uno de los átomos elementales que representan estas cifras. Esto se consigue, como es fácil de comprender, dividiendo cada una de ellas por el peso atómico del mismo cuerpo. Así se tiene :

$$\frac{304,18}{38,26} = 7,95 \text{ átomos carbono.}$$

$$\frac{38,24}{6,25} = 6,12 \text{ átomos de hidrógeno.}$$

$$\frac{298,18}{100.} = 2,98 \text{ átomos de oxígeno.}$$

Estos números apenas difieren de $C^8 H^6 O^3$, que debe ser la fórmula del ácido seco, lo cual se hace mas evidente

todavía, comparando los resultados que dará, con los del esperimento. En efecto, se obtiene :

Por el cálculo	C^8 =	306,08 ó bien	47,5
	H =	37,50	5,8
	O^3 =	300,00	46,7
		643,58	100,0
Por el esperim.	Carbono	304,18	47,6
	Hidrógeno	38,24	5,9
	Oxígeno	298,18	46.5
		640,60	100,0

Este análisis, que data de veinte años, nos ofrece los ligeros errores que afectan todavía á los del mismo género que se practican en la actualidad. Cuando son de este órden, que siempre se obtienen con las materias puras, se pueden descuidar los análisis escrupulosos y repetidos, hasta que los resultados sean constantes, porque estos no cambian en nada las fórmulas.

2943. *Acido benzóico.* En los antíguos esperimentos de M. Berzelius, fué desconocida la composicion real de este ácido, porque el análisis fué practicado en el estado de benzoato de plomo, que retiene un átomo de agua, sin que se le pueda separar por los métodos ordinarios de desecacion. Este error ha sido rectificado por los señores Líebig y Vohler, que han analizado el benzoato de plata. Esta sal es anhidra, y se analiza quemándola en un crisól de porcelana : por residuo deja plata metálica.

0 gramas 827 de este benzoato, han dado 0,389 de plata. Partiendo de este hecho, se tiene 0, 827 : 0,389 ∺ x : 1351,6,

representando por x el peso atómico del benzoato de plata y el de la plata por 1351,6, se saca :

$$x = \frac{1351,6 \times 0,827}{0,389} = 2873,4 \text{ peso atómico del benzoato.}$$

Como este benzoato debe contener un átomo de óxido de plata, se tendrá por diferencia el peso atómico del ácido,

2873,4	
1451,6	
1325,0	peso atómico del ácido benzoico.

Por otra parte, 0,600 del mismo benzoato, contienen 0,2964 de ácido seco; quemándolos por el óxido de cobre han dado 0,122 de agua y 0,797 de ácido carbónico. De aqui se obtiene:

0,122 agua =	0,0135	hidrógeno.
0,797 ácido *c* =	0,2205	carbono.
	0,0624	oxígeno ó pérdida.
	0,2964	ácido analizado.

Calculando segun estos números, la composicion del ácido benzoico, tomando el peso atómico precedente se tendrá:

Carbono	1057,9	ó en átomos	27,66
Hidrógeno	64,7		10,36
Oxígeno	299,2		2,99
	1421,8		

Estos números se aproximan tanto á la formula $C^{28} H^{10} O^{3}$, que se considerará como verdadera si se la compara con los datos de la esperiencia; porque entonces desaparecerá una ligera diferencia que se manifiesta aquí, y que consiste en que el peso atómico del ácido es un poco menor, el del carbono lo es tambien, y en que estando estos dos errores en el mismo sentido se reunen

C^{28}	1071,28	74,7
H^{10}	62,50	4,3
O^{5}	300,00	21,0
	1433,78	100,0

Habiendo dado el esperimento:

Carbono	1057,9	74,4
Hidrógeno	64,7	4,5
Oxígeno	299,2	21,1
	1421,8	100,0

Este análisis practicado con una delicadeza estremada por dos químicos de los mas hábiles de nuestra época, manifiesta cuán delicada es toda investigacion que se dirige á sustancias de un peso atómico muy elevado. Efectivamente, el error de una centésima sobre el peso que seria nulo en el caso del ácido acético, por ejemplo, se hace aqui susceptible de un error casi equivalente á un átomo de carbono, y tal relativamente al hidrógeno, que es necesario no fiarse jamas en semejante caso, del peso atómico para determinar la cantidad de este elemento.

El ácido benzóico sublimado y fundido en seguida, con-

tiene un átomo de agua, como lo prueba el análisis siguiente: 0,400 de ácido producen 1,004 de ácido carbónico, y 1,180 de agua, que representan

0,2778	Carbono ó bien	69,45
0,0199	Hidrógeno	4,99
0,1023	Oxígeno	25,56
0,4000		100,00

Calculando segun este análisis el número de átomos que representa se hallará:

1,81 at.	Carbono ó bien	28,3	Carbono
0,79 at.	Hidrógeno	12,3	Hidrógeno
0,2556 at.	Oxígeno	4,0	Oxígeno

De aqui se obtiene la fórmula $C^{28} H^{12} O^{4}$, y como se sabe que el ácido seco está formado de $C^{28} H^{10} O^{3}$, la del ácido sublimado será $C^{68} H^{10} O_{3} + H^{2} O$.

Estos resultados estan confirmados por la densidad del vapor del ácido benzoico que es igual, segun mis esperimentos y los de M. Mitscherlich, á 4,270 aproximadamente. Luego se tiene por el calculo:

28	volúmenes de carbono	$28 \times 0,4216 = 11,8048$
12	id. de hidrógeno	$12 \times 0,0688 = 0,8256$
4	id. de oxígeno	$4 \times 1,1026 = 4,4104$
		17,0408

Si todos estos volúmenes se condensáran en uno solo, se

tendría 17,04 para la densidad del vapor; pero un vapor tan pesado no se encuentra en unas sustancias que hierven á una temperatura mas baja que el mercurio. Otros esperimentos me han hecho ver por otra parte, que en genera., para los *ácidos hidratados*, cada átomo suministra cuatro volúmenes de vapor, enteramente como en los hidrácidos. Dividiendo por 4 el número precedente, se tiene:

$$\frac{17,0408}{4} = 4,260$$

Este número conviene con 4,270 que el esperimento ha suministrado.

2944. *Morfina.* La marcha que se debe seguir en toda investigacion sobre la composicion de las bases orgánicas, ha sido trazada con tanta claridad en la notable memoria en que M. Liebig hizo conocer su precioso condensador, que bastárá reproducir aqui uno de los ejemplos que contiene.

Despues de haberse asegurado que la morfina perdia á 120º toda su agua de cristalizacion, la examinó despues de haberla desecado á esta temperatura.

0,365 de esta morfina ha producido 0,955 de ácido carbónico.

0,553 id. han dadó 0,318 de agua.

0,619 id. han dado 24,39 centímetros cúbicos de azoe á 0º y 0,76, estando el gas seco.

El carbono y el hidrógeno se calculan segun la composicion conocida del ácido carbónico y del agua. En cuanto al azoe, se sabe que un centímetro cúbico (138,032 líneas cúbicas), de este gas á 0º y 0,76, pesa cuando está seco 0 gra-

mas 001267, lo cual permite calcular el peso del volúmen de gas obtenido.

Estas tres determinaciones dan, pues, refiriéndose á 100 partes de morfina seca.

Carbono	72,3
Hidrógeno	6,3
Azoe	4,9
Oxígeno	16,5
Morfina seca	100,0

El peso atómico de la morfina se puede obtener de diversas maneras; pero el método empleado por M. Liebig es tan sencillo como elegante, y merece la preferencia. Este método consiste, como hemos observado anteriormente, en determinar el aumento de peso que esperimenta cuando se la somete á la accion de una corriente de ácido hidroclórico seco, estando la materia en un baño de agua hirviendo.

Sabiendo que 0,600 de morfina absorven 0,076 de ácido hidroclórico, basta la proporcion siguiente para hallar el peso atómico de la morfina.

$$0,600 : 0,076 :: x : 455,14 \ldots \quad x = 3593.$$

Si buscamos ahora, segun el análisis elemental, cuál será la composicion de 3593 partes de morfina, llegaremos á unos números que indicarán con mucha exactitud la fórmula $C^{64} H^{36} Az^2 O^6$ que dá en efecto:

C^{64} =	2598,8	72,2
H^{36} =	224,6	6,2
Az^2 =	177,0	4,9
O_6 =	600,0	16,7
	3600,4	100,0

La esperiencia acredita además, que 100 partes de morfina anhidra provienen de 106 ó 107 de morfina cristalizada, que contiene por consecuencia 6 ó 7 de agua de cristalizacion. Esta agua contiene al poco mas ó menos, la tercera parte del oxígeno pue se ha encontrado en la morfina anhidra, de suerte que la fórmula de la morfina cristalizada será : $C^{64} H^{36} Az^2 O^6 + H^4 O^2$

2945. *Alcanfor.* El análisis elemental del alcanfor ordinario, en los esperimentos que he publicado ya en parte, me ha dado.

Para 0,409 de alcanfor, 0,383 de agua y 1,167 de ácido carbónico ; de donde se deduce la fórmula siguiente :

$C^{10} =$	382,6	79,28	79,5
$H^{8} =$	50,0	10,36	10,4
$O^{\frac{1}{2}} =$	50,0	10,36	10,1
	482,6	100,00	100,0

Bien se concibe que esta fórmula solo es una aproximacion, no habiendo dado el peso atómico del alcanfor; pero puede obtenerse este por diversos medios.

Poniendo en una probeta llena de ácido hidroclórico, alcanfor, se liquída este y absorve al gas. Pesando la cantidad de materia empleada y midiendo el ácido absorvido se halla que á la presion de 0,760, el ácido absorvido por 20 granos de alcanfor es igual á 145 centímetros cúbicos (20 014,629 líneas cúbicas) á 0°. Reduciendo este gas á peso se encuentra.

1,019	alcanfór	81,3
0,285	ácido hidroclórico. . . .	18,7
		100,0

Se puede por lo tanto, establecer la proporcion siguiente:

1,019 : 0,236 :: 455,14 : x ... x = 1972.

Pero cuadruplicando el átomo deducido aproximadamente del análisis elemental, se encuentra 1930,4, lo que indica que si el hidroclorato de alcanfor es una sal que se puede considerar como neutra, el verdadero átomo de alcanfor será $C^{40} H^{32} O^{2}$.

Sin embargo, como no hay cosa que pruebe que esta sal sea neutra, y como importa verificar este resultado por otros medios, se ha tomado la densidad del vapor de alcanfor, teniendo cuidado de elevar la temperatura un poco mas que en los esperimentos que he publicado sobre este objeto. He aquí los datos, y un egemplo de esta clase de cálculo.

Estando el barómetro á 0,742 y el termómetro á 13°,5 se pesa el balon. Despues de haber calentado á este y á su pico, sobre un fuego de carbon, para espulsar el aire, se introduce su punta en alcanfor fundido. Se dejan entrar cerca de 15 gramas (300,60 granos) de este cuerpo. En seguida se introduce el balon en el baño de aceite y se calienta este suavemente hasta la temperatura de 235°. Se retira una gran parte del fuego, y el baño sigue sin embargo elevándose hasta 244°, á cuya temperatura queda estacionario durante algun tiempo: en seguida se cierra el balon, pesándole de nuevo se advierte que ha ganado 0,708 gramas (14,18832 granos) en peso.

Concluida esta operacion se rompe la punta debajo del mercurio, como ya se ha dicho anteriormente, y se llena

completamente el balon de este líquido. Midiendo el mercurio que ha llenado el balon se encuentran en él 295 centímetros cúbicos (35201,149 líneas cúbicas).

De este modo se practicó la operacion para encontrar las noticias necesarias.

Estos diversos datos bastan para calcular exactamente la densidad del vapor de alcanfor.

El peso del vapor se compone del peso aparente 0,708 y del peso del aire que contenia el balon cuando se pesó. El peso de este aire se encuentra por las fórmulas siguientes:

$$\frac{295 \times 0{,}742}{0{,}760} = 288 \text{ volúmen del aire á } 0{,}760 \text{ y } 13°{,}5.$$

$$\frac{288}{1 + (0{,}003 \text{ y } 5 \times 13°{,}5} = 274 \text{ id. del aire á } 0{,}760 \text{ y } 0°.$$

$$274 \times 0{,}0012991 = 0{,}3559 \text{ gramas, peso del aire.}$$

Así el peso del vapor será igual á

$$\begin{array}{r} 0{,}3559 \\ 0{,}7080 \\ \hline 1{,}0639 \end{array} \text{ peso del vapor.}$$

Con respecto á su volumen, se obtiene por medio de los cálculos siguientes, siendo la temperatura indicada por el termómetro de 244°; pero se sabe por los esperimentos de los señores Dulong y Petit, que esta temperatura aparente

se reduce á 239° reales, es decir, de los grados indicados por el termómetro de aire. Los mismos físicos han hecho ver que á esta temperatura, y partiendo desde 0°, se dilata el vidrio 1/35000 de su volumen á 0° para cada grado del termómetro, El volumen del balon en el momento de cerrarle era por lo tanto

$$295 + \frac{295 \times 932}{35000} = 297 \text{ centímetros cúbicos,}$$

que es el volumen del vapor á 239° bajo la presion de 0,742.

Corregido este volumen será pues :

$$\frac{297 \times 0{,}742}{0{,}760} = 290 \text{ á } 0{,}760$$

$$\frac{290}{1 + (0{,}00375 \times 239} = 153{,}5 \text{ á } 0° \text{ y } 0{,}760$$

De suerte que practicando todas las correcciones, 153,5 centímetros cúbicos (1), de vapor de alcanfor suponiéndole á 0° y 0,760, pesan 1,0639 gramas (2). De aquí salen:

153,5 : 1000 :: 1,0639 : x .... x =6,930, peso del litro.
6,930 : x :: 1,2991:1...x=5,337 densidad referida al aire.

(1) El centímetro cúbico equivale á 138, 052 líneas cúbicas.
(2) La grama equivale á 20,04 granos.

Segun el análisis y el peso atómico dado anteriormente se tendrá :

40 volu. de Carbono	=	16,8640
32 id. hidrógeno	=	2,2016
2 id. oxígeno	=	2,2052
		21,2708

$$\frac{21,2708}{4} = 5,3177$$

De suerte que cada átomo de alcanfor representa cuatro volúmenes de vapor, y el resultado del esperimento combiene de una manera satisfactoria con el del cálculo. La fórmula del alcanfor permanece por lo tanto fija en $C^{40} H^{32} O^{2}$.

2946. *Estearina.* La estearina pura, ha dado los resultados siguientes, en el análisis que M. Lecanu ha practicado con ella :

Materia. . . .	0,300	
Acido carbónico. .	0,846	= 0,32408 carbóno.
Agua. . . .	0,336	= 0,03729 hidrógeno.

Reduciéndolo á centésimas, se tendrá :

78,02	carbóno
12,43	hidrógeno
9,55	oxígeno
100,00	estearina

Como no se conoce ninguna combinacion de la estearina,

es necesario deducir su peso atómico de otras consideraciones. Se sabe que al jabonizárse 100 partes de estearina fijan cerca de 5 partes de agua y producen 96,8 de ácido esteárico hidratado, y 8 de glicerina hidratada. Como esta reaccion se debe verificar en proporciones atómicas, es necesario establecer la proporcion siguiente :

$$6806 : x :: 96{,}8 : 8 .... x = 562$$

En esta proporcion, x representa la cantidad de glicerína que corresponderia á 6806, que es un átomo de ácido esteárico hidratado ; pero $x = 562$ y el átomo de glicerina hidratada pesa 579; es claro que la reaccion produce un átomo de cada uno de estos cuerpos. Así la estearina al fijar el agua se trasforma en $C^{240} H^{134} O^5 + H^4 O^2$ y $C H^6 O^6 + H^2 O$.

Por último, si los dos átomos de agua que figuran en estas fórmulas, se fijan en la misma reaccion, 100 partes de estearina producen 103 de ácido esteárico ò de glicerina, como es fácil calcular, por una proporcion entre los números 7 385 y 7 160, que representan la suma del peso atómico de estos dos cuerpos hidratados y anhidros. Como el esperimento ha producido un poco mas, es muy probable que la estearina contenga á los dos cuerpos en el estado anhidro.

La estearina debe pues contener $C^{240} H^{134} O^5 + C^6 H^6 O^2$, y su peso atómico se compone de estos pesos reunidos. De esta suerte contendrá :

C^{146} . . .	5586	78.02
H^{140} . . .	875	12,20
O_7 . . .	700	9,78
	7161	100,00

Cuyos resultados convienen con el análisis citado anteriormente. Por lo demás, como el número de átomos es muy grande, y el esperimento relativo á la fijacion del agua deja alguna cosa que desear, será muy útil recurrir á las verificaciones siguientes:

Se advierte que la estearina, suponiéndola anhidra, contiene exactamente 78 de carbono, cuyo número es dado por el análisis;

Suponiéndo que la estearina contenga un átomo de agua solo contendrá 76,7 de carbono;

Si se admite que contiene dos átomos de agua, solo contendrá 75,6 de carbono;

Pudiendo responder el esperimento á medio por ciento de carbono, aproximadamente es preciso concluir que la estearina es realmente anhidra;

Se advertirá por último, que en los estereatos neutros, es el oxígeno de la base al del ácido :: 2 : 5, lo cual se observa tambien en la estearina, entre el ácido y la glicerina; pero no es este el lugar de discutir si el ácido y la base preexisten en la glicerina, ó si se producen simplemente en el mismo acto de la jabonizacion. Los que se hallan dispuestos á admitir esta preexistencia hallarán en esta relacion una nueva prueba de la exactitud del peso atómico que se acaba de atribuir à la estearina.

2947. *Cloral.* Preparada con el mayor cuidado, para obtener enteramente pura esta sustancia, que contiene cloro, carbono, oxígeno é hidrógeno, ha sido analizada por los medios siguientes:

En un tubo pequeño, tapado por uno de sus estremos, se han pesado 0,437, de esta sustancia y á esta cantidad se ha añadido otra igual al poco mas ó menos, de alcohol puro.

En otro tubo de vidrio verde, de diez y ocho pulgadas de longitud se ha introducido un poco de cal pura, y encima de esta el pequeño tubo que contenía la materia, llenando de cal lo restante del tubo grande. Este se ha calentado hasta el grado rojo dando principio por la parte abierta y aproximando poco á poco el fuego hácia el estremo cerrado. Cuando llegó cerca del tubo que contenia la materia, se tuvo cuidado de evitar una ebullicion demasiado viva, y se la redujo lentamente á vapores. A medida que estos pasaron sobre la cal incandescente escitaron una egnicion produciendo cloruro de calcio, gases carburados y un depósito de carbon; concluida la descomposicion, se dejó enfriar el tubo.

Se ha tenido la precaucion de dilatar el cloral en el alcohol, porque el cloral puro, obrando sobre la cal, produce una verdadera esplosion, y lo proyecta todo fuera del tubo. Cuando se amontona la cal para evitar este inconveniente, la incandescencia que se manifiesta es tan viva que el tubo se funde y agujerea. El cloral es la única materia que conteniendo cloro ha exigido esta precaucion hasta el presente.

En estos análisis no se puede emplear la cal viva ordinaria, porque esta contiene siempre cloruros que provienen de la ceniza del combustible que ha servido para su preparacion. Es necesario apagar esta cal, lavarla sobre una tela hasta que las lavaduras se hallen exentas de cloruros, dejarla secar bien y calcinarla hasta el grado rojo, sin quebrar demasiado los pequeños pedazos que se forman durante la desecacion. Cuando se encuentra caliente todavía se la encierra en un frasco esmerilado. Los pequeños terrones quebrados en fragmentos é introducidos en el tubo bajo esta forma, ofrecen al vapor las salidas suficientes, y son por otra parte bastante porosos para dejarse penetrar, de tal modo que la descompo-



sicion se verifica completamente y sin peligro que la materia sea lanzada fuera del tubo.

Luego que el tubo se ha enfriado, se le rompe sobre una hoja de papel, se separan todas las porciones de vidrio á las cuales no se halla adherida ninguna cantidad de materia, y todo lo restante se vierte en una cápsula ancha. En la cápsula se introduce un embudo invertido, con la punta hácia arriba, teniendo cuidado de que toda la materia quede debajo del embudo, y por el pico de este se vierte poco á poco agua. Como la cal está muy dividida, se apaga con prontitud y produce un calor suficiente para que resulten pequeñas decrepitaciones, que arrojarian fuera la materia si no estuviera bajo esta disposicion; pero las paredes del embudo la detienen. Cuando ya se ha vertido bastante agua para formar una papilla clara, se levanta el embudo, se lava con una pipeta, y se recibe el agua de las lavaduras en la cápsula: por último, se vierte sobre esta un esceso de ácido nítrico puro. La disolucion de la cal se favorece calentando un poco la mezcla y despues se la filtra para purgarla del carbon. Cuando el licor filtrado y las aguas de lavadura se han reunido en un frasco esmerilado, se vierte sobre ellas nitrato de plata; entonces se menea fuertemente el frasco, se deja reposar el licor y se aclara. En seguida se vuelve á añadir nitrato de plata hasta que esta sal esté en esceso; se sacude de nuevo el frasco durante algunos minutos, y cuando el cloruro parece que está bien condensado, se vierte el todo en un vaso de pié cónico. El frasco se lava bien y las aguas de lavadura se echan tambien en el vaso.

Luego que el cloruro está reunido, se decanta el licor claro y se le pone separadamente. El cloruro se reune sobre un filtro y se lava con agua ligeramente acidulada por el áci-

do nítrico puro. Cuando las aguas de lavadura no se enturbian ya por la sal marina, se seca el filtro.

Luego que el filtro está bien seco, se separa de él el cloruro de plata lo mejor posible; en seguida se pesan dos cápsulas de porcelana que sean un poco desiguales de tamaño. En la mas pequeña se pone el filtro que se ha tenido cuidado de envolver en forma de pelota, y en la mayor se pone el cloruro.

La cápsula que contiene al filtro se calienta hasta el grado rojo, el papel se quema, y cuando todo el carbon ha desaparecido, se la invierte sobre la cápsula que contiene al cloruro.

Entonces se calientan las dos cápsulas reunidas, hasta que el fondo de la interior se encuentra bien enrojecido. A esta temperatura se la mantiene durante diez minutos, cuyo tiempo es suficiente para fundir el cloruro de plata.

Se dejan enfriar completamente las dos cápsulas, y luego se pesan; el aumento del peso dará el peso del cloruro de plata, del cual es necesario sustraer el de la ceniza del filtro, que en la mayor parte de los casos asciende á mas de una milígrama, si el papel ha sido bien elegido.

Operando de esta suerte, los 0,437 de cloral han suministrado 1,266 de cloruro de plata, que representan 71,6 de cloro por 100 de cloral.

Por otra parte, 0,631 del mismo cloral han suministrado por su combustion, ayudada del óxido de cobre, 0,379 de ácido carbónico, y 0,045 de agua.

Estos diversos resultados, reducidos á centésimas, dan:

Carbono.	16,61
Hidrógeno.	0,79
Cloro.	71,60
Oxígeno.	11,00
	100,00

Esto conduce á la fórmula atómica $C^4 H O Ch^3$, ó $C^8 H^2 O^2 Ch^6$, ó bien, en fin, un múltiplo cualquiera de la primera. En efecto, la fórmula aproximada dará:

C^4 =	153,04	16,6
H =	6,25	0,7
O =	100,00	10,8
Ch^3 =	663,96	71,9
	923,25	100,0

El peso atómico del cloral puede fijarse por diversos medios. En efecto, la densidad de su vapor, determinada por la esperiencia, es igual á 5,1; y calculándola segun la fórmula que acabamos de dar, será:

C^4 =	1,6864
H =	0,0688
O =	1,1026
Ch^3 =	7,3380
	10,1758

Suponiendo que este represente dos volúmenes de cloral, dividiendo por dos el total precedente, 5,0979 para la den-

sidad del vapor de cloral, lo cual conviene con el esperimento directo.

Como es muy probable que el átomo de cloral, así como el de la mayor parte de los cuerpos neutros, sea susceptible de suministrar cuatro volúmenes de vapor, es necesario concluir que el peso atómico real de este cuerpo, corresponde á la fórmula $C_8 H^2 O_2 Ch_6$.

El cloral proviene de la accion del cloro sobre el alcohol, y como esta accion es muy sencilla, puesto que se limita á eliminar el hidrógeno y fijar el cloro, se puede presumir que la reaccion se verifica de manera que por ella misma se puede determinar el peso atómico del cloral. Es necesario, pues, someter el peso dado por el vapor á esta verificacion. La fórmula del alcohol es igual á:

	$C^8 H^{12} O_2$.
La del cloral á. . . .	$C_8 H^2 O^2 Ch^6$.
El alcohol ha perdido.	H^{10}.
Y ganado.	Ch^6.

Para producir un átomo de cloral por cada átomo de alcohol, lo cual hace la fórmula muy verosimil, por la sencillez de las relaciones.

Cuando, por otra parte, se estudia la accion de los álcalis sobre el cloral, se advierte que este cuerpo se convierte en ácido fórmico y en cloro-forme, cuya fórmula está representada por $C^4 H_2 Ch_6$. La fórmula admitida para el cloral, esplica muy bien esta reaccion; porque admitiendo que el agua se fije, lo cual es indispensable, se tiene:

$$C^8 O^2 H^2 Ch^6 + H^2 O = C^4 H^2 O^3 + C^4 H^2 Ch^6.$$

Y como el cloro-forme se convierte, por la accion de los álcalis en cloruro y en formiato, los hechos enunciados en esta fórmula, estarán acompañados de la produccion de un poco de cloruro y de un poco de formiato, que al menos no impedirán el admitir el fenómeno fundamental.

De suerte, que las propiedades, la produccion y las reacciones del cloral, conducen á la fórmula $C^8 H^2 O^2 Ch^6$, que se debe adoptar hasta que se le llega á combinar con algun otro cuerpo conocido y dotado de afinidades eléctricas.

2948. *Salicina.* Segun el análisis publicado por los señores Pelouze y Gay-Lussac, la salicina contiene:

Carbono.	55,49
Hidrógeno.	6,38
Oxígeno.	38,13
	100,00

Si se busca cuál es el número de átomos mas sencillo que conviene á este análisis, se encuentra:

C^{16}.	573,9. . . .	55,3
H^{10}.	62,5. . . .	6,0
O^4.	400,0. . . .	38,7
	1036,4	100,0

Pero como la salicina es un cuerpo indiferente, y no forma ninguna combinacion, no se puede rectificar por ningun medio esta fórmula aproximada; de suerte que nada se opone á duplicarla, triplicarla, cuadruplicarla etc.

Ademas, nada prueba que esta fórmula sea un submúltiplo exacto de la fórmula real de la salicina; porque sin

violentar los números suministrados por el esperimento, pueden muy bien admitirse otras fórmulas: pero deteniéndose en estos números como exactos, la fórmula precedente es la única que conviene.

Siempre que se examina un compuesto indiferente y fijo, como la salicina, se presentan las mismas dificultades. Para llegar á un resultado algo verosímil, es necesario recurrir á unas reacciones alterantes, y examinar sus productos con la mayor atencion. En general, puede decirse que sometiendo esta clase de compuestos á la accion de las bases ó á la de los ácidos, hay casi siempre una certeza de obtener nuevos cuerpos cuyo peso atómico sea posible determinar, y que se hallen ligados con el primero por unas relaciones tan sencillas, que permitan definir su propio átomo de una manera segura.

Deteniéndose en las fórmulas aproximadas, dará el primer paso el análisis orgánico. Cuando el peso atómico se haya fijado por esperimentos convenientes, tomará un segundo impulso mucho mas esencial que el primero; y por último, cuando de estas fórmulas atómicas vuelva á salir una concepcion esplicable, susceptible de ligar entre sí los numerosos fenómenos, y que sea á propósito para hacer prever nuevos resultados, puede decirse que la química orgánica, al menos con respecto á este punto, se ha elevado al rango de una verdadera ciencia. Este tercer punto de vista es el que se trata de apreciar en el capítulo siguiente.

CAPITULO III.

CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LA COMPOSICION TEORICA DE LAS MATERIAS ORGANICAS.

3949. Mientras solo se ha buscado el modo de esplicar la naturaleza y la cantidad de las materias elementales que entran en la composicion de una sustancia orgánica; mientras que solo se ha pretendido fijar su peso atómico por medio de ensayos practicados con precision, hemos permanecido en el dominio de la esperiencia. Si las materias que se han empleado son puras, los métodos exactos y los ensayos se han conducido con el cuidado é inteligencia convenientes, los resultados obtenidos ofrecen todos los caractéres de una verdad absoluta.

Pero suponiendo que todas las materias orgánicas fuesen analizadas, que su peso atómico se fijase de una manera rigorosa, ¿existiria la ciencia si todos estos hechos permaneciesen aislados y sin relacion entre sí? Sin duda que no ; la verdadera química orgánica quedaria todavia por crear; porque si las ciencias se establecen sobre los hechos , estas no datan sino desde el dia en que estos hechos , agrupados por una concepcion segura, ocupan cada uno el lugar sistemático que le corresponde, y dejan al descubierto los vacíos que quedan por llenar, manifestando la evidencia de las ideas y las previsiones que emanan de este arreglo metódico. Mas desde que el punto ha llegado á esta última discusion, se ha encontrado detenido por unas dificultades, que mucho tiempo serán sin duda, inaccesibles á nuestros medios de investigacion.

Algunos químicos, por ejemplo, pretenden que las materias orgánicas estan formadas de elementos reunidos sin predisposicion, dejando esclusivamente á las materias minerales la forma bajo la cual se las define generalmente. Otros estienden á todos los compuestos esta falta de predisposicion molecular.

Así, para fijar las ideas, consideran los unos al sulfato de potasa como un cuerpo formado de potasa y de ácido sulfúrico, y no consideran al alcohol como cuerpo formado de hidrógeno, carbono y agua. Los otros, avanzando mas, pretenden que el alcohol y el sulfato de potasa solo contienen los elementos desunidos de los cuerpos binarios por los cuales se los representa.

Toda la química actual está basada sobre un punto de antagonismo entre los cuerpos, que conviene admirablemente con los fenómenos eléctricos. Suponiendo que la fuerza que produce las combinaciones sea idéntica con la electricidad, se esplican tantos hechos de la química, que es muy natural admitir que las combinaciones se efectúan siempre entre dos cuerpos dotados de electricidades contrarias, bien se pongan en presencia unos de otros cuerpos simples, bien cuerpos compuestos. Todas las teorías de la química mineral reposan sobre esta opinion general.

Bien se discuta por una parte esta base de la química mineral, que todos mis esfuerzos se dirigen á trasportar á la química orgánica, ó bien concediéndola enteramente para los compuestos de la naturaleza muerta, se manifieste su aplicacion en los productos de la naturaleza orgánica, es necesario precisamente examinar estas opiniones, tanto cuanto lo permita la naturaleza de las cosas.

2950. Ritter ha dado una teoría del agua, que consiste

en considerarla como un cuerpo simple. Segun este observador, las moléculas del agua, reducidas á gas por la accion repulsiva de la electricidad negativa acumulada á su alrededor, originan un cuerpo que llamamos hidrógeno. Por el contrario, la electricidad positiva acumulada alrededor de las moléculas del agua, suministra el gas oxígeno. En estos gases el cuerpo pesado es el agua; la electricidad no contribuye en nada á sus pesos. Así su volumen, su densidad y todos los demas fenómenos químicos que producen, se pueden esplicar sin dificultad: pero esta teoría no conduce á nada; antes bien aparece absurda tan luego como se la separa del estrecho círculo en que su autor la ha circunscrito. Se la puede por lo tanto considerar como un pensamiento caprichoso que no merece ninguna atencion.

Una teoría que consiste en considerar á ciertos compuestos como formados de elementos sin predisposicion, y á otros muchos dotados de esta facultad en el arreglo molecular, no conduce á nada tampoco; nada prevee, y se acomoda enteramente á lo que puede suceder con respecto á los compuestos que no define.

Con estos caractéres se reconoce fácilmente una teoría, que es inútil cuando menos, y muchas veces peligrosa.

Lo mismo se verifica, al poco mas ó menos, cuando se niega en general toda clase de predisposicion en los compuestos complicados. Pero en este caso las opiniones son al menos consecuentes, y vuelven á tomar el rango de la teoría general. Este modo de considerar los cuerpos ha sido indicado por muchos químicos; y en estos últimos tiempos ha sido desarrollado simultáneamente por dos observadores. Está fundado sobre unas ideas relativas á la forma y al arreglo de las moléculas de los cuerpos; y en la opinion de estos dos

autores, sería imposible representarse la estructura mecánica do los átomos compuestos, si se admitiera que las combinaciones binarias persisten cuando un ácido y una base forman, por ejemplo, una sal.

2951. En el estado actual de nuestros conocimientos, no puede concederse una entera confianza á los resultados que suministran semejantes especulaciones, porque mientras uno de los autores considera á las moléculas como esféricas, el otro las considera como cubos.

Pero muy lejos de prevalerse de semejante argumento, contra el fundamento de esta doctrina, me parece mas filosófico concluir que es necesario, efectivamente, que la estructura mecánica de los átomos sea muy dificil de reconstruir, en el sistema de ideas admitidas generalmente por los químicos, puesto que dos ideas tan distintas no pueden conseguirlo una ni otra. ¿Pero será á la química y á sus concepciones á quien debamos acusar de esto, ó será simplemente la imperfeccion de nuestros conocimientos, con respecto al arreglo molecular de los cuerpos, la causa de nuestro embarazo?

Permitido será inclinarnos un poco hácia esta última opinion, sin que por esto pretendamos desanimar á los que se dedican á las difíciles investigaciones que acábamos de indicar.

A mi juicio debemos, por el contrario animarlos, aunque, por mucho tiempo tal vez, deben quedar semejantes trabajos fuera de las atribuciones de la química, conviniendo en que si la física molecular es accesible á nuestros medios de investigacion, llegará necesariamente un dia en que venga á confundirse con la química.

La marcha que hasta el presente se ha seguido en la quí-

mica sobre este punto, consiste simplemente en reunir los hechos, agruparlos por sus analogías, sacar consecuencias de su aproximacion, y verificar esta por unos esperimentos que vienen á ser cada dia mas delicados y seguros. Siguiendo este camino, la química se ha elevado á unas consideraciones que nos hacen penetrar poco á poco en el conocimiento íntimo de las propiedades moleculares de los cuerpos.

Si comparamos este método debido á la invencion con el método *à priori* ensayado por los observadores de primer órden, advertimos que este último ha permanecido constantemente estéril. Si quisiéramos cerciorarnos de los resultados que han dejado los hombres eminentes que se han ensayado en las especulaciones de la filosofía molecular, advertiríamos que se reducen á la nulidad. Su influencia ha sido muchas veces funesta, haciendo deponer el método esperimental; nada ha producido que pueda ponerse en paralelo con las conquistas de la química moderna. Aunque se pueda, aun en razon de los progresos de la química molecular, esperar algunos resultados mas positivos de las tentativas actuales, me parece, sin embargo, que no debemos apresurarnos demasiado en la aplicacion práctica de las ideas de esta naturaleza.

Asi, la historia de las ciencias nos prueba que las imaginaciones mas elevadas se han visto detenidas tratando de descender á los hechos de detalle por una concepcion abstracta del arreglo molecular de los cuerpos. Nos hace ver al mismo tiempo, que los esfuerzos mas débiles de los químicos, elevándose de los hechos á las ideas generales, han descorrido por el contrario el velo de una manera segura á los misterios de la naturaleza molecular de los cuerpos.

Es necesario concluir de esto, que la química es dirigida en sus investigaciones por un método que no está viciado

hasta tal punto, que se pueda desdeñar sin un motivo evidente la clase de razonamientos que obliga á admitir. La confianza que parece merecer este método, conducirá, pues, á considerar como verosímil que los cuerpos simples forman compuestos binarios, y que estos se unen en seguida, sin perder sus caractéres para formar sales, etc.

No reposando sobre hechos las consideraciones que tienden á invertir este sistema de ideas, se puede sin repulsarlas hasta el fondo considerarlas como una idea de la imaginacion, hasta que puedan ser traducidas en deducciones susceptibles de verificarse por la esperiencia, y absolutamente incompatibles con las ideas actuales de los químicos.

Yo admitiré y aun probaré, por el contrario, que los elementos de los cuerpos binarios conservan su disposicion en las combinaciones salinas, añadiendo ademas que el sistema de ideas que he adoptado tocante á la naturaleza orgánica, y que consiste en asimilar sus combinaciones á las de la química mineral, permanece casi estraña á sus discusiones desde que se ha advertido que las colocaciones moleculares predispuestas, no son admisibles en uno ni en otro de estas dos clases de cuerpos.

2952. Si colocándonos bajo el punto de vista generalmente admitido en la química orgánica, examinamos los compuestos de la naturaleza orgánica, advertiremos que para entendernos conviene separar desde luego estos últimos en dos clases muy distintas.

En efecto, los químicos antiguos han confundido muchos cuerpos bajo el título de materias orgánicas, fundándose en una simple reseña de su origen, y asi no debe sorprendernos que nos hallemos actualmente en un caos muy dificil de penetrar.

Una materia orgánica considerada químicamente, debe para formar una especie, gozar de ciertas propiedades faciles de reasumir. Cuando es cristalizable ó vólatil, sin descomponerse á una temperatura invariable, puede asegurarse que es una sustancia particular. Cuando no posee estas propiedades, y que al menos puede sin alterarse producir combinaciones que las posean, es probable que la materia es pura y particular. Por último, cuando no está dotada de ninguno de estos caracteres, es probable que sea una simple mezcla de diversos cuerpos.

Es necesario pues buscar en la fisiología, la historia de las sustancias que solo son unos órganos ó despojos de estos, como el leñoso, la fibrina, el almidon, y otros muchos productos complexos que no interesan al químico, sino como primera materia de sus operaciones. En estas materias sucede como en los minerales, cuya historia dejamos á la mineralogía, sirviéndonos de ella para estraer los cuerpos definidos que contienen ó que se pueden crear con sus elementos.

Limito pues la química orgánica, al estudio de los compuestos definidos existentes en el reino orgánico, ó producidos por las reacciones que se ejercen sobre las sustancias que provienen de ellos.

Se advierte sin embargo que esto es retroceder forzosamente á una definicion fundada únicamente sobre el origen de los cuerpos é independiente en su totalidad de su naturaleza propia. En vano he buscado otra definicion, por esto precisamente me siento impulsado á descubrirla y me inclino á creer que la química orgánica y la química mineral se confunden.

En efecto, ¿con fundamento puede decirse que el cianógeno y el hidrógeno bicarbonado, que resultan siempre y

únicamente de la modificacion de los cuerpos orgánicos, son unos productos dependientes de la química mineral, mientras que el ácido oxálico, el alcohol, el éter, el ácido sulfovínico y la urea serán unas materias orgánicas? Yo busco la diferencia que separa á estos cuerpos, y no la puedo hallar.

2953. En mi oponion no existen materias orgánicas. Es decir que únicamente veo en los seres organizados, aparatos de un efecto lento que obran sobre las materias nacientes, y producen de este modo *combinaciones inorgánicas* muy diversas, con un pequeño número de elementos.

Los seres organizados realizan para las combinaciones del carbono con los elementos del aire y los del agua, lo que las grandes revoluciones del globo han producido para las combinaciones del ácido silícico con las bases que se le ofrecian. De una parte y de otra se presenta la misma complicacion. Los químicos que sostienen que las sustancias orgánicas poseen algo de específico en su arreglo molecular, me parecen mas fundados en su opinion, que los mineralogistas que pretenden ver en los minerales otra cosa que las especies químicas ordinarias. M. Berzelius que ha combatido tanto tiempo estas opiniones y que con tanta habilidad ha triunfado con respecto á las especies mineralógicas, se ha dejado él mismo preocupar con respecto á la química orgánica, y yo lo atribuyo precisamente al sistema de ideas que ha invertido en este caso particular.

Comprendo bien las causas que han ocasionado la separacion establecida hasta el presente entre la química inorgánica y la orgánica; pueden estas reasumirse en las observaciones siguientes.

En la química orgánica se advierte que un pequeño número de elementos producen una multitud de combinaciones.

Estas son poco estables y se modifican con una facilidad sorprendente. Las leyes de combinacion que se observan en la naturaleza inorgánica, son insuficientes para esplicar los hechos que se observan en la naturaleza orgánica como si permaneciera siempre alguna cosa vital en estos últimos, que les imprimiera el sello original que comunica algunas veces á estos cuerpos un aire de familia que los deja reconocer á primera vista.

Asi yo me esplico como los químicos, que habiendo reunido desde luego, por simple medida de orden, todas las materias sacadas del reino orgánico, han concluido por considerar esta clasificacion como fundada razonablemente.

Ya he dicho como era facil de concebir que el carbon, el aire y el agua, puestos en relacion bajo tantas formas, y en aparatos tan variados, podian producir unas combinaciones tan diversas en la naturaleza orgánica. ¿No vemos como se complica la química mineral, á medida que descubrimos nuevos principios de accion?

La poca estabilidad de las combinaciones orgánicas, sus singulares modificaciones, son unos hechos que se podrian presumir, desde que se advirtio que los elementos de que se componen podian prestarse á una multitud de combinaciones.

2954. Sin embargo, yo he advertido hace mucho tiempo un carácter que se produce en muchas sustancias orgánicas, suponiendo que su arreglo molecular sea tal cual yo le imagino. Este carácter se encuentra tan rara vez en la química mineral que se podria buscar en él rigorosamente la esplicacion de las propiedades que parecen distinguir los compuestos orgánicos de todos los demas.

Con efecto, en muchas combinaciones orgánicas, existen

probablemente, dos compuestos binarios en un estado eléctrico diferente, y en cada uno de ellos se encuentra un elemento comun que es el carbono. Este elemento, que es electro positivo con el ácido, es electro negativo con la base. Esta circunstancia no se reproduce en la química mineral, que con respecto al nitrato de amoniaco ó al azoe se encuentra en estos dos estados opuestos, en la base y en el ácido.

El eter oxálico, por ejemplo, que considerándose como un compuesto de ácido oxálico, de hidrógeno carbonado y de agua, nos ofrece al carbono positivo en el ácido, y negativo en la base.

De todo esto se saca una sola consecuencia, y es que los elementos pueden agruparse bajo una multitud de formas. Pero en vez de limitar esta regla á los elementos de los cuerpos orgánicos, no tengo reparo en anunciar que con el tiempo se estenderá á todos los demas.

2955. Si doy algun valor á la idea de que en breve desaparecerá esta barrera inútil que separa todavia las combinaciones de los dos reinos, es precisamente porque estoy íntimamente convencido, de que los progresos futuros de la química general serán debidos á la aplicacion de las leyes observadas en la química orgánica.

Manejando á nuestra vista los tres ó cuatro elementos que nos presenta bajo tantas formas, nos hace ver la naturaleza cuánto puede esperar en lo sucesivo nuestra ciencia naciente, y qué serán sus manantiales cuando se hayan sabido asociar los otros elementos segun las mismas reglas.

Asi, muy lejos de sorprendernos el que la química orgánica nos ofrezca nuevos tipos, debe admirarnos el que sea tan poca la diferencia que existe entre los tipos minerales correspondientes; y lejos de limitarme á tomar las reglas de

la química mineral para trasladarlas á la química orgánica, imagino que ha de llegar un dia, que tal vez no se halla distante, en que la química orgánica suministrará reglas á la química mineral. Y esto se verificará de tal suerte, que los cuerpos orgánicos mejor conocidos se colocaran bajo leyes mas sencillas, mientras que las fuerzas mas apreciadas de la química mineral, harán nacer compuestos mas complicados. De esta manera se verificará la fusion de hecho, que sería prematuro el enseñar en la actualidad, aunque en su principio se la pueda considerar como necesaria.

Sentado esto, no se sorprenderá el lector al ver que en los cuerpos orgánicos hay algunos que se confunden por sus propiedades, con las sustancias minerales, mientras que otros no tan bien conocidos, parece que se alejan hasta el estremo.

2956. Las teorías que ahora vamos á discutir, no son sin duda, todavia unas verdades absolutas, y cada uno puede pensar de ellas lo que mejor le parezca. Tambien es evidente que los primeros autores que las han hemitido ó que las sostienen por su asentimiento, distan mucho en el fondo de darles la espresion necesaria de la verdad. Estas teorías deben juzgarse bajo un punto de vista de pura utilidad actual, porque tienen por resultado inmediato el clasificar muchos cuerpos en grupos para hacer un estudio mas facil, y representar de una manera sencilla una multitud de fenómenos complicados. Permiten ademas el poder prever un gran número de reacciones nuevas, ó bien hacer presumir la existencia de cuerpos desconocidos, susceptibles de crearse por unos métodos que la misma teoría nos indica.

Consideradas bajo este aspecto, tal vez las teorías transitorias que adoptamos en la química órgánica, son suficientes

cuando pueden suministrar una esplicacion clara de los hechos conocidos; pero cuando dos teorias lo esplican igualmente bien, es necesario preferir siempre la mas general, la mas sencilla, y sobre todo la mas rica en consecuencias susceptibles de traducirse inmediatamente á nuevos esperimentos. Dejemos á un lado las teorias que se presentan forzadamente, y que esplican de repente las observaciones sugeridas por el punto de vista atomístico, y no nos detengamos en dar la preferencia á aquellas de donde parte el movimiento científico.

Me hallo dispuesto á abrazarlas por una consideracíon, independiente de los motivos espuestos anteriormente. que me empeña en establecer por principio que las leyes de la química orgánica son tan sencillas y tan claras como las de la química mineral; á este pensamiento realmente debemos las numerosas investigaciones de que la químioa orgánica se ha enriquecido cada dia. ¿Cuál será el químico que se halle libre de esta duda, teniendo por único objeto el hacer conocer la proporcion de los elementos de una materia orgánica cualquiera, si no se encuentra animado de la esperanza de descubrir alguna aproximacion impensada, o alguna ley nueva y fecunda? Luego estas leyes no pueden establecerse, sino admitiendo algun arreglo molecular que simplifique las fórmulas, demasiado complicadas ordinariamente, para que la imaginacion halle sus relaciones, como lo probarán los ejemplos siguientes.

2957. *Teoría de los amidos.* Habiendo probado por el análisis del oxámido, que este cuerpo contiene :

4 átomos de carbono.
2 at. oxígeno.

2 at. azoe.
4 at. hidrógeno.

Y habiendo hecho ver por el exámen de estas reacciones que se conviérte en oxalato de amoniaco, ó en ácido oxálico y amoniaco bajo un gran número de influencias, resulta una teoría que se ha aplicado bien pronto á otros muchos compuestos análogos.

Se ha supuesto que el oxamido se puede representar por dos elementos binarios, el óxido de carbono y un azoturo particular de hidrógeno menos hidrogenado que el amoniaco, y que todavía no ha podido ser aislado. El oxamido seria entonces bajo esta forma :

$$C^4 O^2 + Az^2 H^4$$

Entre estos dos compuestos, es necesario buscar el que juega el papel negativo por ejemplo, y esto se consigue facilmente por la siguiente consideracion ; se sabe que en general un cuerpo que descompone el agua, se apodera del hidrógeno por su elemento negativo, y del oxígeno por su elemento positivo. Luego como el oxamido descompone el agua , para pasar al estado de oxalato de amoniaco, se advierte que el azoturo de hidrógeno que se apodera del hidrógeno, debe ser elemento negativo, y que el óxido de carbono que se une al oxígeno, debe jugar el papel positivo en este compuesto.

El razonamiento que acabamos de hacer con respecto al oxamido, debe repetirse en lo concerniente á la urea; esta contiene en efecto,

4 átomos de carbono.
2 at. oxígeno.

4 at. azoe.
8 at. hidrógeno.

Esta sustancia se conduce enteramente como el oxamido, y se convierte en carbonato de amoniaco, ó bien en ácido carbónico y en amoniaco, descomponiendo el agua bajo una multitud de influencias. Su fórmula descompuesta segun estas consideraciones viene á ser

$$C^4 O^2 + Az^4 H^8.$$

Donde se advierte que vuelve á aparecer el óxido de carbono y el azoturo de hidrógeno, reconocidos ya en el oxamido. Por otra parte, y por los mismos motivos, juega aquí tambien el óxido de carbono el papel positivo, y el azoturo de hidrógeno posee el caracter negativo.

Se pueden, pues, admitir, casi como la espresion de la verdad, los principios por los cuales se esplican los caracteres del oxamido y de la urea; pero el examen detenido de estos caracteres nos conduce á una mira mas elevada, que comunica á la teoría de los amidos un grado de interés muy considerable.

Admitamos por un momento que el amoniaco en razon de su naturaleza hidrogenada puede funcionar como hidrobase á la manera de los hidrácidos, y que pueda perder el todo ó parte de su hidrógeno, formando agua.

Fácil es entonces concebir cómo por la accion del fuego, el oxalato de amoniaco se convierte en oxamido. Su reaccion se asemeja á aquella por la cual se esplica la conversion de un hidroclorato en cloruro. Con efecto, se obtiene

$$C^4 O^3 + Az^2 H^6 = C^4 O^2 + Az^2 H^4 \ldots + H^2 O.$$

De esta manera fácil es comprender la reproduccion del oxalato de amoniaco ó la del ácido oxalico y del amoniaco, partiendo del mismo punto de vista.

Bajo la influencia del agua únicamente, á una temperatura muy elevada, se convierte el oxamido en oxalato de amoniaco.

Los ácidos determinan la formacion del amoniaco, y dejan al ácido oxálico en libertad.

Las bases producen la misma reaccion, y originan un desprendimiento de amoniaco.

Así el oxamido se conduce como un cloruro, que no conteniendo ni ácido hidroclórico, ni óxido metálico, sin embargo, da ácido hidroclórico y un óxido, bajo las influencias que acabamos de indicar.

Parece muy racional el considerar al oxamido como un cuerpo análogo á los cloruros, en el cual el óxido de carbono jugaria el papel de metal, y el azoturo de hidrógeno el papel de cloro. Llamando amido á este azoturo de hidrógeno, se tendrá bajo este punto de vista :

Amiduro de óxido de carbono $= C^4 O^2 + Az^2 H^4$.
Bi-amiduro de óxido de carbono $= C^4 O^2 + Az^4 H_8$ urea.

Si este nuevo aspecto se limitara á esplicar ó espresar de una manera mas sencilla los hechos que se han indicado anteriormente, no hubiéramos fijado sobre él tanto la atencion; pero nos conduce á prever mejor, á ordenar y á esplicar las numerosas reacciones con mayor facilidad; en este caso es necesario concederle un lugar entre las teorías previsoras de la química orgánica. Para verificar la exactitud de esta teoría, es necesario examinar los hechos concernientes al cuerpo

negativo y al positivo que se supone en el oxamido, así como esta misma sustancia, y ver no solamente si hay cosa que se oponga á la verosimilitud sino tambien si estos hechos pueden ser previstos por una analogía incontestable.

2958. Notemos desde luego que si el amoniaco se conduce como un hidrácido, aunque en sentido inverso, debe tambien conducirse como ellos con respecto á los metales, puesto que perdiendo hidrógeno, los elementos restantes forman un cuerpo electro-negativo. Así calentando potasio, ó xodio, por ejemplo, con el amomiaco, deben formarse amiduros de estos metales, cuya composicion y propiedades características se pueden predecir. Estos amiduros deben producirse segun la fórmula siguiente :

$$Az^2 H^6 + K = H_2 + K, Az_2 H^4$$
$$Az^2 H^6 + Na = H^2 + Na, Az^2 H^4$$

En otros términos, obrando el potasio y el sodio sobre el amoniaco deben suministrar dos volúmenes de hidrógeno, descomponiendo cuatro volúmenes de amoniaco.

Así, obrando sobre el amoniaco, los metales citados deben desprender la misma cantidad de hidrógeno que si estos metales obrasen sobre el agua. Este es precisamente el resultado á que los señores Gay-Lussac y Thénard han llegado en sus numerosos esperimentos sobre este obgeto.

Estos observadores no han advertido jamás que desaparezca una cantidad de amoniaco igual á un volúmen doble del que presenta el hidrógeno formado. Sus esperimentos no han producido nunca, para cuatro volúmenes de hidrógeno desprendido, mas de siete volúmenes de amoniaco descom-

puesto. Es por lo tanto necesario recurrir á nuevos ensayos para verificar este punto de vista.

Por lo demás, como lo que consideramos aquí como amiduro de potasio, se convierte por el calor en azoturo de potasio y amoniaco, y que el mismo azoturo se trasforma en amoniaco y potasa por la accion del agua, es necesario verificar si pueden esplicarse estos dos hechos. Se tiene en efecto:

$$K^3\,Az^6\,H^{12} = K^3\,Az^2 + Az^4\,H^{12}$$
$$K^3\,Az^2 + H^6\,O^3 = K^3\,O^3 + Az^2\,H^6.$$

La primera fórmula representa la accion del fuego sobre el amiduro de potasio; la segunda representa la del agua sobre el azoturo que proviene de él. La primera de estas fórmulas demuestra cuán dificil es la preparacion del amiduro de potasio sin que se produzca un poco de azoturo, y esplica á la vez la diferencia indicada anteriormente, entre las fórmulas y los esperimentos de los Sres. Gay Lussac y Thénard.

Es muy posible que las sustancias que se distinguen en la actualidad bajo los nombres de cloruro de azoe y de ioduro de azoe, no sean otra cosa que un cloruro ó un ioduro de amido etc.

2959. El óxido de carbono puede á su vez considerarse como un radical; de esta manera lo he practicado yo hace mucho tiempo. En esta suposicion, el ácido cloroxicarbónico seria un cloruro de óxido de carbono, y el ácido carbónico y el oxálico serian unos óxidos.

Las fórmulas del ácido oxálico y del ácido carbónico, pueden escribirse bajo la forma siguiente :

Oxido de carbono — $C^2 O$.
Acido oxálico — $2 C_2 O + O$.
Acido carbonico — $C^2 O + O$.
La del ácido cloroxicarbónico será $C^2 O + Ch^2$.

Volviendo sobre el oxamido y la urea, se concibe mejor su naturaleza, porque la urea viene á ser análoga al ácido cloroxicarbónico, y el oxamido á la combinacion $C^4 O_2 + Ch^2$. En efecto, la accion de estos diversos compuestos sobre el agua, producirá unos resultados idénticos :

$$(C_2 O + Ch_2) + H^2 O = Ch^2 H^2 + (C^2 O + O).$$
$$(C^4 O^2 + Ch^2) + H^2 O = Ch^2 H^2 + (C^4 O_2 + O).$$
$$(C^2 O + Az^2 H^4) + H^2 O = Az^2 H^6 + (C^2 O + O).$$
$$(C^4 O^2 + Az^2 H^4) + H^2 O = Az^2 H^6 + (C^4 O_2 + O).$$

Por último, ¿en el oxamido y la urea hallamos los caracteres que pertenecen á los cloruros, es decir, la facultad de combinarse con los compuestos de su mismo órden y de naturaleza neutra? Para convencerse que esto es así basta fijar la atencion sobre las fórmulas siguientes :

Oxametana $(C^4 O^2, Az_2 H^4) + (C^4 O_3, H^8 C_8, H^2 O)$
Oxamido. Eter oxálico.

Uretana $(C^2 O, Az^2 H^4) + (C^2 O_2, H_8 C^8, H^2 O)$
Urea. Eter carbónico.

Es evidente que formuladas de este modo estas combinaciones, corresponden á las que produce la sal marina con los azúcares de uva y de remolacha.

Así sin pretender que estos diversos ejemplos sean interpretados de una manera conforme á la verdad, puede decirse que si se admite un cuerpo electro-negativo $Az^2 H^4$, en los amidos, se llegan á esplicar un gran número de hechos, sin salir del círculo ordinario de las concepciones químicas, y que con un poco de reflexion puede llegarse á prever la existencia de un gran número de combinaciones nuevas.

2960. *Teorías de los éteres.* Esta teoría abraza unos hechos tan numerosos y tan dignos de atencion, que vamos á presentar aquí un resúmen conciso.

1.° En el alcohol, segun su análisis, una densidad de su vapor se representa por un volúmen vapor de agua y un volúmen de hidrógeno carbonado.

2.° Tratado en caliente por el ácido sulfúrico concentrado, suministra al éter sulfúrico que se representa por dos volúmenes de hidrógeno carbonado y uno de vapor de agua.

3.° Obrando los hidrácidos sobre el alcohol, forman unos compuestos etéreos que se representan por volúmenes iguales de hidrógeno carbonado y de ácido sin agua.

4.° Los oxácidos producen con el alcohol unos compuestos etéreos, en los cuales indica el análisis cuatro volúmenes de hidrógeno carbonado, un átomo de ácido y dos volúmenes de agua.

5.° Tratando estos últimos éteres por los alcalis, el ácido que contienen se satura en ellos, y los elementos restantes fijan dos volúmenes de agua, de modo que vuelven á regenerar al alcohol.

6.° El ácido sulfúrico mezclado con el alcohol, produce inmediatamente un compuesto ácido en el cual indica el análisis dos átomos de ácido para cuatro volúmenes de hi-

drógeno carbonado y cuatro volúmenes de vapor de agua. El ácico sulfúrico es aquel cuya capacidad de saturacion es precisamente igual á la mitad de la del ácido sulfúrico que contiene.

7.° Destilando el ácido sulfúrico con unas dósis convenientes de alcohol, produce un compuesto neutro que está representado por cuatro volúmenes de hidrógeno carbonado, un átomo de ácido y un volúmen de agua.

Ademas de estas combinaciones ó reacciones principales, hay otras muchas que no pueden cambiar en nada la teoría que se deduce de estas, y que por lo tanto no merecen una mencion especial.

2961. En esta teoría se admite que el gas hidrógeno carbonado juega el papel de base, á la manera del amoniaco. Entonces se esplican los hechos citados anteriormente de una manera muy sencilla, y sería dificil agruparlos de otro modo, á lo que parece, puesto que hace muchos años se ha tratado en vano practicarlo de esta manera. Hé aquí la reunion de los compuestos á que se aplica esta teoría:

$C^8 H_8$ — hidrógeno bi-carbonado.
$C^8 H_8, Ch_4$ — licor de los holandeses.
$C^8 H_8, H_2 O$ — éter sulfúrico.
$C^8 H^8, H^4 O^2$ — alcohol.
$C^8 H^8, H^2 Ch^2$ — éter hidroclórico.
$C^8 H^8, H^2 I^2$ — éter hidriódico.
$C_8 H_8, C^4 O^3, H^2 O$ — éter oxálico.
$C^8 H^8, Az^2 O^3, H^2 O$ — éter nitroso.
$C^8 H^8, C^8 H^6 O^3, H^2 O$ — éter acético.
$C^8 H^8, C^{28} H^{10} O^3, H^2 O$ — éter benzoico.
$C^8 H^8, 2 SO_3, H^4 O^2$ — ácido sulfovínico.

$BaO, SO^3 + C^8H^8, SO^3, H^4O^2$ — sulfovinato de barita.

$ChH^8, SO^3, HO\frac{1}{2}$ — sulfato neutro de hidrógeno carbonado.

$C^8H^8, 2SO^3 + H^2O$ — ácido etiónico.

$BaO, SO^3 + C^8H^8, SO^3, H^2O$ — etionato de barita.

$C^8H^8, 2SO^3, H^2O$ — ácido isetiónico.

$BaO, SO^3 + C^8H^8, SO^3, H^2O$ — isetionato de barita.

$C^8H^8, CO^5 + H^2O$ — ácido fosfovínico.

$2BaO + C^8H^8 + PO^5, H^2O$ — fosfovinato de barita sesguibásico.

2962. Al lado de esta teoría habian enunciado los autores que la han propuesto otra, que consiste en suponer que el éter sulfúrico es por sí mismo una base, es decir, un óxido de un hidrógeno carbonado que no se conoce todavía en el estado libre. Hé aquí lo que vienen á ser las fórmulas precedentes en esta hipótesis:

C^8H^8, Ch^4 — licor de los holandeses.

C^8H^8 — hidrógeno bi-carbonado.

C^8H^{10} — radical desconocido.

$C^8H^{10}O$ — éter sulfúrico.

$C^8H^{10}O + H^2$ — alcohol.

$C^8H^{10} + Ch^2$ — éter hidroclórico.

C^8H^{10}, I^2 — éter hidriódico.

$C^8H^{10}, O + C^4O^3$ — étér oxálico.

$C^8H^{10}, O + C^8H^6O^3$ — éter acético.

$C^8H^{10}, O + C^{28}H^{10}O^3$ — éter benzoico.

$C^8 H^8 SO_3 + C^8 H^{10} O, SO^3$ — sulfato neutro de hidrógeno carbonado.

$C^8 H^{10}, O + 2 SO^3 + H^2 O$ — ácido sulfovínico.

$Ba O, SO^3 + C^8 H^{10} O, SO^3 + H^2 O$ — sulfovinato de barita.

$C^8 H^{10}, SO^3 + C^8 H^{10} O, SO^3$ — sulfato neutro de hidrógeno carbonado.

$C^8 H^{10} O, 2 SO^3$ — ácido etiónico é isetiónico.

$Ba O, SO^3 + C^8 H^{10} O, SO^3$ — etionato é isetionato de barita.

Así, para representar las mismas combinaciones, es necesario hacer intervenir unas veces al $C^8 H^8$, y otras al $C^8 H^{10}$, lo cual complica el punto de vista principal, sin dar ninguna garantía mas relativa á la realidad de la concepcion.

M. Berzelius, que ha hecho recientemente relacion á esta hipótesis, camina mas lejos todavía. Este sabio considera al alcohol no como un hidrato de hidrógeno carbonado ó de éter, sino como un óxido de un hidrógeno carbonado distinto. El alcohol viene á ser entonces $C^4 H^6 O$. Pero en este modo de ver, el ácido sulfovínico $C^4 H^6 O + SO^3$ sería un compuesto neutro, y los sulfovinatos $Ba O, SO^3 + C^8 H^{12} O^2, SO^3$ serían unas sales sesguibásicas, lo que parece dificil admitir, cuando se advierte que el primero de estos cuerpos es un ácido muy enérgico, y que las sales que produce son de una perfecta neutralidad. Separada esta modificacion á la segunda teoría, queda siempre cuando menos la eleccion entre ella y la primera, puesto que en rigor ambas representan los hechos conocidos.

2963. Si se prueba que estas dos teorías no son en el

fondo sino unas variaciones de la misma, se tendrá singularmente simplificada la cuestion. Esto es, á mi entender, lo que la comparacion siguiente pone fuera de duda:

Amoniaco, $Az^2 H^6 = Az^2 H^6$.

Hidroclorato de amoniaco, $Az^2 H_6, Ch^2 H = Az^2 H^8 Ch_2$.

Hidriodato de amoniaco, $Az^2 H_6, I^2 H_2 = Az^2 H_8, I^2$.

Nitrato de amoniaco, $Az^2 H^6, Az^2 O^5, H^2 O = Az^2 H^8, O + Az^2 O^5$.

Sulfato de amoniaco, $Az^2 H^6, SO^3, H^2 O = Az^2 H_8, O + SO^3$.

Sentado esto, creo no se puede evitar el sacar estas consecuencias:

Si el amoniaco es una base, formando sales anhidras con los hidrácidos, y sales hidratadas con los oxácidos, lo mismo sucederá con el hidrógeno carbonado.

Si por el contrario el hidrógeno carbonado no es una base sino en el estado de éter, el amoniaco no será base á su vez sino en el estado de óxido.

Como sería dificil é inútil hacer sufrir esta revolucion á los compuestos amoniacales, creyeron los autores de la teoría de los éteres que era necesario dejarles su forma, acomodando á ella las combinaciones de hidrógeno carbonado; pero en esta época se podria elegir entre los dos sistemas. En la actualidad la cuestion se halla un poco mas dilucidada.

2964. Recordemos desde luego las opiniones manifestadas en 1828 por los Sres. Dumas y Boullay (*Anales de química y de física, t. 37, p. 41*):

«El resultado mas inmediato de nuestras investigaciones, consiste en considerar al éter sulfúrico como una base, y al

alcohol como á un hidrato de éter. De esta manera se obtiene para la composicion de estos dos cuerpos:

1 vol. vapor de éter.... { 2 vol. hidrógeno bi-carbonado.
1 vol. vapor de agua.

1 vol. vapor de alcohol. { $\frac{1}{2}$ vol. vapor de éter.
$\frac{1}{2}$ vol. vapor de agua.

«Y para los éteres hiponitroso, acético y benzoico que acabamos de analizar, es muy probable esten formados de

$\frac{1}{2}$ vol. vapor de éter sulfúrico.

$\frac{1}{2}$ vol. vapor de ácido.

«El éter oxálico hace escepcion, y contiene

1 vol. vapor de éter sulfúrico.

1 vol. vapor de ácido.

«Pero los unos y los otros, comparados con el alcohol, no se diferencian sino en que el volúmen de vapor de ácido reemplaza un volúmen igual de vapor acuoso.

«Hay otro modo mas general de considerar la composicion de estos cuerpos. Este consiste en hacer tomar al gas hidrógeno bi-carbonado el carácter alcalino, y de esta manera se adquiere la facultad de percibir á un golpe de vista las combinaciones mas variadas de este órden; consideramos este punto de vista con alguna importancia, y su sencillez nos empeña á darle la preferencia sobre el que acabamos de indicar.

«Se trata de saber si el gas hidrógeno bi-carbonado posee verdaderamente el carácter alcalino que le asignamos: las pruebas siguientes me parecen no dejarán ninguna duda sobre este punto.

«La sal que hemos obtenido tratando el éter oxálico por el amoniaco, contienen dos volúmenes de amoniaco y dos volúmenes de gas hidrógeno bi-carbonado, que reemplazan á

los dos volúmenes de gas amoniaco que serian necesarios para completar el oxalato neutro de amoniaco. El hidrógeno bi-carbonado tiene, pues, exactamente la misma capacidad de saturacion que el amoniaco (1).

«En el éter hidroclórico é hidroiódico, un volúmen de gas ácido queda saturado por otro volúmen de gas hidrógeno bi-carbonado; los hidrocloratos é hidroiodatos neutros de amoniaco se encuentran tambien combinados volúmen á volúmen el ácido y la base. La capacidad de saturacion es aquí todavía la misma.

«Un átomo de los ácidos hiponitroso, acético, benzoico y oxálico, satura cuatro volúmenes de amoniaco; luego en los éteres formados por estos ácidos, un átomo de cada uno de ellos satura tambien exactamente cuatro volúmenes de hidrógeno bi-carbonado. La capacidad de saturacion se vuelve á encontrar todavía en esta circunstancia.

«Por último, en los sulfovinatos un átomo de ácido sulfúrico queda exactamente saturado por cuatro volúmenes de hidrógeno bi-carbonado, como quedaria por cuatro volúmenes de amoniaco. La capacidad de saturacion se reproduce tambien aquí con la misma precision.

«Continuando la comparacion del gas hidrógeno bi-carbonado con el amoniaco, observamos que esta última base, al combinarse con los hidriácidos, produce siempre unas sales anhidras, mientras que con los oxácidos suministra siempre unas sales provistas de agua de cristalizacion, de las cuales es muy dificil espulsar este líquido, sin hacerlas esperimentar un principio de descomposicion.

(1) Este cuerpo posee muy bien la composicion indicada aquí; pero es mejor asignarle otra fórmula. Esta es la oxametana que se ha citado anteriormente.

«Los mismos caractéres encontraremos en las combinaciones del hidrógeno bi-carbonado con los ácidos. Todos los hidrïácidos forman éteres anhidros, es decir, unos compuestos de ácido puro y de hidrógeno bi-carbonado. Tales son hasta el presente los éteres hidroclórico é hidroiódico.

«Los ácidos oxigenados forman, por el contrario, unos éteres hidratados, es decir, unas combinaciones de hidrógeno bi-carbonado, de ácido y de agua.

«Este último punto de vista abraza, como se advierte, unos compuestos muy semejantes en apariencia; desgraciadamente no tenemos en la actualidad otros medios de determinar directamente su valor. No siendo soluble en el agua el gas hidrógeno bi-carbonado, no puede afectar á los colores del tornasol y de la violeta, que sirven habitualmente de reactivos para los álcalis. Todavía se puede objetar que los éteres, considerados como unas sales, deberian producir con las sales ordinarias, dobles descomposiciones que no se observan jamás; pero estos fenómenos son demasiado poco conocidos en sus detalles para constituir una objecion fundada, pudiendo ser debida la nulidad de efecto á la produccion de combinaciones solubles, análogas á los sulfovinatos.

«Pero nos lisongeamos, sin embargo, de que la opinion que discutimos aquí será admitida; porque ¿el mejor de todos los caractéres de las bases, no consiste en la propiedad de destruir el carácter ácido en los cuerpos que estan provistos de él? ¿y se podrian citar muchas sales mas evidentemente neutras que los éteres? Por otra parte, su estado líquido ó gaseoso no hace nada á la cuestion, porque existen sales de amoniaco que son líquidas, y el hidrocianato de amoniaco no dista mucho del estado gaseoso.»

Emitiendo esta teoría, esperamos que será admitida pron-

tamente, y que servirá de guia á los químicos en la discusion de los hechos análogos. Esta esperanza se ha decidido en parte; sin admitirla se ha sacado partido de ella, y se la ha sometido á un gran número de objeciones, de las cuales cada una se anunciaba como decisiva y ninguna era fundada: esto se reconoce en la actualidad.

2965. Despues de haber apurado todas las objeciones, se reconoce que hay en los hechos relativos al alcohol y á los éteres todo lo que se necesita para establecer una teoría; pero se prefiiere adoptar la que hemos indicado como menos probable que volver á la que hemos admitido. Vamos á proseguir la discusion sobre este nuevo terreno.

Se puede concebir en rigor la posibilidad de representar al éter hidroclórico, no como un compuesto enteramente simple de ácido hidroclórico y de hidrógeno bi-carbonado, sino como una combinacion de cloro con un carburo de hidrógeno desconocido, lo que espresa las dos fórmulas siguientes:

$$C^8 H^8 + Ch^2 H^2.$$
$$C^8 H^{10} + Ch_2.$$

Aunque no se observa en esta suposicion ningun medio de hacer desaparecer las dificultades relativas á las propiedades y á la produccion de las combinaciones de esta naturaleza, y aunque, en fin, esta suposicion no tenga ninguna ventaja en su favor.

Pero sabemos, sin embargo, que la esencia de trementina se combina en volúmenes iguales con el ácido hidroclórico, y en este caso es necesario hacer la misma suposicion, y se llega á las fórmulas siguientes:

$$C^{40} H^{32} + Ch^{2} H_{2}.$$
$$C^{40} H^{34} + Ch_{2}.$$

Es decir, que en lugar del hidroclorato de un compuesto conocido y muy sencillo $C^{10} H^{8}$, es necesario admitir un cloruro de compuesto desconocido y raro $C^{40} H^{34}$.

La esencia del limon se combina tambien con el ácido hidroclórico, y produce un compuesto que deberá seguir las mismas leyes; de suerte que se tendrá:

$$C^{20} H^{16} + Ch^{2} H^{2}.$$
$$C^{20} H^{18} + Ch^{2}.$$

En vez del compuesto conocido $C^{5} H^{4}$, que es la esencia del limon, se tendrá, pues, el compuesto desconocido $C^{20} H^{18}$.

La naptalina, de la cual cuatro volúmenes se representan por $C^{40} H^{16}$, forma combinaciones neutras, como cuatro volúmenes de hidrógeno bi-carbonado, como cuatro de esencia de trementina; y por último, como cuatro volúmenes de amoniaco ó de hidrógeno fosforado; la naptalina deberia sufrir una modificacion semejante.

Los químicos, para ser consecuentes, se verían obligados á suponer seis combinaciones desconocidas que se formarian en todas partes, y que jamás se podrian recoger; de aquí, el amoniaco, el hidrógeno fosforado y el hidrógeno carbonado, la esencia de trementina, la esencia del limon y la naptalina, se combinarian de un modo aparente segun una regla uniforme.

Esta hipótesis, poco verosimil, á nada conduciria, puesto

que dejarian á la cuestion todas las dificultades, sin resolver una sola, antes bien por el contrario la añadiria la suposicion poco fundada de la existencia de una fórmula complicada, y que jamás se ha visto.

La cuestion se aclarará bastante para poder fijar la opinion, tratándola por los simples recursos de la química ordinaria. Todos convienen en la actualidad que nuestra teoría de los éteres da muy buena razon de todos los hechos conocidos; ya habiamos observado, y yo convengo de nuevo en que la otra esplicacion puede satisfacer tambien á las condiciones del problema; asi que para decidirse solo faltará las consideraciones generales, que acabamos de discutir, cuando nuevas observaciones hayan venido á dar alguna claridad á estas dificultades: entonces hallarán su lugar los parágrafos siguientes.

2966. Pero antes de concluir este asunto será bueno indicar en algunas palabras los resultados de las observaciones mas recientes que se refieren á la vez á la teoría de los éteres y á la de los amidos, formando nuevos grupos de compuestos.

M. Mitscherlich se ha asegurado por ejemplo, que el bicarburo de hidrógeno ó bencina, se combina con el ácido sulfúrico anidro, de manera que puede formar un compuesto ácido de la naturaleza de los amidos, resultando la reaccion siguiente:

$$C^{24}H^{12}+S^{2}O^{6}=H^{2}O+S^{2}O^{5}C^{24}H^{10}.$$

Este último compuesto juega el papel de un amido, enteramente análogo al ácido sulfovinico. Su generacion recuerda la que suministra el oxámido y los compuestos análogos.

Tratando la naptalina por el ácido nítrico, ha obtenido M. Laurent una primera combinacion $C^{40} H^{14} Az^{2} O^{4}$,

$$C^{40} H^{16} Az^{2} O^{5} = C^{40} H^{14} Az^{2} O^{4} + H^{2} O.$$

Esta combinacion que es neutra, puede reproducir ácido nítrico y naptalina bajo la influencia de los alcalis hidratados.

Tratándola de nuevo por el ácido nítrico produce un compuesto muy curioso que contiene $C^{40} H^{12} Az^{4} O^{8}$, el cual resulta evidentemente de la siguiente reaccion:

$$C^{40} H^{16} + Az^{2} O^{18} = H^{4} O^{2} + C^{40} H^{16} Az^{2} O^{8}.$$

Tratando por los álcalis hidratados á esta nueva sustancia regenera tambien á la naptalina y al ácido nitrico. Resulta claramente de estos hechos y de algunas observaciones análogas, que poniendo en juego el principio de accion, en la produccion del oxamido, se reproduce para otros muchos compuestos, cuya naturaleza les permite reproducirse entre los ácidos y compuestos hidrogenados cualquiera que sean.

Lo que se advierte mas generalmente en los hechos ya conocidos, es que la formacion de las combinaciones de esta especie tiene un sitio de preferencia cuando los dos cuerpos que se ponen en contacto son anhidros, ó al menos uno de los dos. Cualquiera que sea la causa que impide á los dos cuerpos el contraer una union pura y sencilla, es muy cierto que se verifica un principio de combustion entre algunos de sus elementos, sin que sea perturbada la armonía de las otras moléculas. De suerte que restituyendo los átomos estraidos anteriormente, vuelven á formarse los compuestos primitivos.

Algun dia se hallará tal vez, que es necesario clasificar en el rango de las combinaciones de este género, algunos de los cuerpos que se originan bajo la influencia del calor, y de os cuales hablaremos mas adelante.

Limitémonos por el momento, á hacer constar como un hecho, que las combinaciones muy ricas en moléculas positivas, tales como el hidrógeno, y las que contienen muchas moléculas negativas, tales como el oxígeno, el cloro etc., reaccionando, bajo ciertas condiciones, y particularmente cuando están puras y la temperatura elevada, pueden perder unas cantidades proporcionales de sus elementos, en el estado de agua, de ácido hidroclórico, etc., por efecto de una verdadera combustion. Como la restitucion del agua, del ácido hidroclórico y en general del producto que se forma de esta manera regenera las sustancias primitivas, pueden en ciertos casos los compuestos de esta naturaleza ser mas difíciles de reconocer que lo que pudiéramos presumir desde luego.

2967. *Teoria de las sustituciones.* Examinando con cuidado la accion del cloro sobre diversos cuerpos, me he visto conducido á sentar las reglas siguientes: 1.ª cuando un cuerpo hidrogenado se halla sometido á la accion hidrogenante del cloro, del bromo, del iodo, del oxígeno etc., por cada átomo de hidrógeno que pierde, gana un átomo de cloro, de bromo ó de iodo, ó medio átomo de oxígeno; 2.ª cuando el cuerpo hidrogenado contiene al oxígeno se observa la misma regla sin modificacion; 3.ª cuando el cuerpo hidrogenado contiene agua, esta pierde su hidrógeno sin poderlo reemplazar, y partiendo desde este punto, si se le quita nueva cantidad de hidrógeno, esta será reemplazada como anteriormente.

Despues de sentadas estas reglas, he ensayado su aplica-

cion á todos los fenómenos que me son conocidos, y no he encontrado ningun hecho que no se halle de acuerdo con ellos

Citaré algunos siguiendo el orden mas sencillo.

1.° Se sabe que el ácido oxálico se convierte enteramente, bajo la influencia del ácido nítrico, en ácido carbónico. Segun la fórmula C^4O_3, H^2O del ácido oxálico, se advierte que perteneciendo al agua los dos átomos de hidrógeno, se separan sin ser reemplazados y que quedan C^4O_4 ó bien ácido carbónico.

Si el ácido oxálico tuviere la fórmula admitida por M. Dulong, $C^4O_4H_2$, no se le podria aplicar ya mi regla, y deberia formarse el compuesto C^4O^5;

2.° El ácido fórmico, bajo la influencia de los óxidos de mercurio y de plata, se convierte en ácido carbónico, y la fórmula $C^4H^2O^3$ demuestra en efecto, que perdiendo H^2, debe ganar O, lo que deja C^4O^4, ó bien ácido carbónico;

3.° El alcohol sometido á la accion dexosidante del aire se convierte en ácido acético. El ácido clórico al oxidarle, produce el mismo efecto. Admitiendo que el alcohol contiene C^8H^8, H^4O^2, el oxígeno debe dirigir su accion con preferencia sobre el hidrógeno carbonado, y se separan de él H^4, y los reemplaza por O^2. De aqui resulta pues $C^8H^8O^4$, es decir ácido acético hidratado, que se representa por $C^8H^6O^3+H^2O$, y suponiendo que el agua formada se uniese al ácido, se tendria $C^8H^6O^3+H_6O^3$, lo cual produciria ácido acético á su máximun de densidad;

4.° Tratando el alcohol por el peróxido de manganeso y el ácido sulfúrico, se convierte en ácido fórmico. Luego si de C^8H^8, H^4O^2, separamos por esta oxidacion enérgica H^8 enteramente, será necesario O^4 para reemplazarle. De esta

manera se tendrá definitivamente $C_8 H_4 O^6$, es decir, dos átomos de ácido fórmico anhidro;

5.° El licor de los holandeses $C^8 H^8 Ch^4$ se descompone al sol bajo la influencia del cloro, y pierde todo su hidrógeno. Debe ganar Ch^8 y producir el cloruro de carbono $C^8 Ch_4$ que M. Jaraday ha obtenido por este medio;

6.° El ácido hidrociánico, sometido á la accion del cloro, pierde todo su hidrógeno. Asi la fórmula Cy H debe convertirse en Cy Ch, lo que produce como se sabe, la formacion del cloruro de cianógeno y los cuerpos análogos;

7.° El aceite de almendras amargas $C^{28} H^{10} O + H^2$, espuesto al aire, pierde H^2, debe ganar O por consecuencia convirtiéndose en ácido benzoico $C^{28} H^{10} O^3$;

Tratando el mismo aceite por el cloro debe producir $C^{28} H^{10} O^2 Ch_2$, lo cual está conforme con los hechos;

8.° El aceite esencial de canela $C^{36} H^{18} O_2$, se convierte por la accion del aire ó del óxigeno en ácido cinnámico $C^{36} H^{14} O^3$; por esta reaccion pierde H^2 y gana precisamente O, como lo indica la teoria.

Sometido á la accion del cloro origina una combinacion cristalizada que contiene $C^{36} H^8 Ch^8 O^2$, perdiendo H^8 y ganando Ch^8, lo cual está conforme con las reglas que hemos adoptado.

9.° El azucar está formado, segun nuestra teoría de los éteres, de manera que puede representar el eter carbónico; su composicion será $C^4 O^4, H^8 C^8, H^2 O$. Se sabe que el ácido nítrico le convierte en ácido oxálico lo cual equivale á decir que reemplazando H^8 por O^4, y desapareciendo H^2 sin reemplazo, debe quedar por resultado ácido oxálico. Se obtiene en efecto, $C^{12} O^9$, que componen tres átomos de ácido oxálico.

El azucar no se prestaria á esta esplicacion si se admitiera con M. Berzelius que contiene $C^{26} H^{21} O^{10}$. Tampoco se prestaria si quisiéramos suponer que absolutamente no contiene agua;

10.º Si el alcohol tiene por fórmula $C^8 H^8, H_4 O^2$, el cloro puede quitarle H^4 sin reemplazarlos, de suerte que el alcohol se convertirá en eter acético $C^8 H^8 O^2$, lo cual se verifica efectivamente. Partiendo de este término cada átomo de hidrógeno que se separa será reemplazado por otro de cloro, y sin ocuparnos aqui de los compuestos intermedios, diremos que se forma cloral $C^8 H^2 O^2 Ch^6$, donde se encuentra la aplicacion exacta de la regla: el análisis de este cuerpo es el que ha conducido á su establecimiento.

11. El espíritu piroacético es producido por la descomposicion del ácido acético anhidro: se forma cuando se destila un acetato en virtud de la siguiente reaccion:

$$C^8 H^6 O^3 + RO = C^6 H^6 O + RO,\ C^2 O_2.$$

El ácido acético se convierte, pues, en espiritu y en ácido carbónico. Parece muy probable que segun su formacion y sus propiedades, el espiritu piroacético no contenga agua. En efecto, cuando se le trata por el cloro, pierde H^2 y gana Ch^2, formando así la combinacion $C^6 H^4 O Ch^2$.

2968. Si la reunion de estos hechos fuera suficiente para justificar las reglas que hemos sentado anteriormente será constante que el alcohol tiene por fórmula $C^8 H^8, H^4 O^2$, y entonces toda la teoría de los éteres quedará demostrada.

Si por el contrario quisiéramos considerar la teoría de las sustituciones como desavenida, y esplicar la concordancia de

los hechos con esta teoría, como un simple juego de la casualidad, aun se podria á pesar de esto, sacar alguna utilidad de esta discusion. En efecto, si no hubiésemos tomado por guia la teoría de los éteres, se hubiera hecho con mucha dificultad el estudio de los cuerpos complexos que han servido de base á la teoría de las sustituciones, y si esta última puede parecer casual, al menos es cierto que los hechos sobre que se ha establecido son adquiridos por la ciencia.

Las teorías tienen por lo tanto esta ventaja, es decir, que obligan á estudiar escrupulosamente todos los hechos que las contrarían, hasta que se llega á probar que estos hechos estan mal fundados, ó que la teoría debe modificarse. En una ciencia sin teoría, cual lo ha estado hasta estos últimos tiempos la química orgánica, los hechos inexactos pueden multiplicarse sin dificultad porque no hay cosa que presente los errores á la vista, y es necesario esperar de la casualidad el descubrimiento de la verdad de los hechos, que la teoria conduce á buscar y enseña á descubrir.

2969. Despues de lo precedente pudiéramos pasar á comparar los cuerpos grasos con los verdaderos éteres; pero hasta el presente parece no se puede efectuar esta comparacion de una manera absoluta. Ya hemos dado la fórmula de la estearina.

$$C^{140} H^{134} O^{5} + C^{6} H \; O^{2}.$$

Pero $C^{6} H^{6} O^{2}$ representan dos átomos de glicerina, de la cual el átomo será $C^{3} H^{3} O$. Resta saber si este compuesto debe ser considerado como un óxido ó como un hidrato. En este último caso será su fórmula $C^{3} H, H^{2} \; O$. No tenemos ninguna esperiencia que nos permita elegir entre estas dos suposiciones.

Sin embargo, la analogía nos inclinará por la última, cuanso veamos que la cétina se compone de ácidos anhidros combinados con un carburo de hidrógeno que parece puro é isomérico con el hidrógeno bi-carbonado.

La teoria de los cuerpos grasos considerada bajo este punto de vista, exige algunos esperimentos para completarse, y estos son fáciles de ejecutar ahora que M. Chevreul ha sentado las bases sobre unos hechos observados y discutidos con tanto cuidado. Si las leyes de la sustitucion son exactas será necesario someter la glicerina y el etál por ejemplo, á la accion del cloro y estudiar sus productos.

2969. El lector no perderá de vista que en todos los ejemplos precedentes no nos hemos dejado guiar por los resultados del análisis tomados aisladamente, y que siempre hemos tenido cuidado de estudiarlos en forma de reacciones fundamentales en cada sustancia: este es el único medio de llegar á las reglas que agrupan á los cuerpos, segun una verdadera analogía, cual és la de sus reacciones.

La química orgánica, tan rica en hechos detallados, se halla enteramente falta de estas reglas generales: la mayor parte de las que se dan por tales en los tratados de química son puras ilusiones, cuya causa y manantial son de facil esplicacion.

En efecto, cuando se ha querido esplicar de una manera general el efecto de los diversos agentes químicos, se han empleado las mas veces, la madera, el azucar, el almidon, la goma; y para las materias azotadas la albumina, la fibrina, la carne, la sangre, etc; luego entre estas sustancias las unas deben ser escluidas del dominio de la química pura, y las otras pertenecen todas al mismo tipo: de manera que las reacciones observadas nos conducen á una generalidad que

solo es aplicable á este tipo, y de ninguna manera á otros. Esto es, como si por las reacciones propias de los metales alcalinos quisiéramos establecer las reglas de la reunion de los demas metales.

Estas reglas de reacciones deben sin embargo preceder á todas las teorías; estas vienen despues para interpretarlas. Asi, la marcha que se debe seguir en el estudio de la química orgánica está bien trazada: multiplicar los análisis, seguir con cuidado el estudio de las reacciones en todos sus detalles, y ligar estas dos clases de hechos bajo un conjunto. De esta marcha resultarán muchas teorias parciales, que adhiriéndose entre sí, concluirán bien pronto por formar un cuerpo de doctrina.

2970. *Teoría de las combinaciones benzoicas.* Las investigaciones de M. Robiquet que habian hecho conocer unos hechos del mayor interes para la teoria de los compuestos que va á ocuparnos, no forman sin embargo un cuerpo de doctrina. Los señores Vohler y Liebig son los que han establecido sobre análisis rigurosas las bases de esta teoria, á la cual solo falta una estension á propósito para hacer entrar en ella unos compuestos cuya naturaleza íntima nos es todavia desconocida. Hé aqui los hechos principales:

1.º El aceite de almendras amargas privado del ácido hidrociánico, es un compuesto susceptible de absorver al oxígeno y de convertirse enteramente en ácido benzoico.

2.º Bajo la influencia de los álcalis suministra el ácido benzoico y produce un desprendimiento de hidrógeno.

3.º Por el cloro esperimenta una accion que le convierte en un cuerpo que contiene cloro, y que es á propósito para reaccionar sobre el agua, originando los ácidos hidroclórico y benzoico.

4.° En este compuesto puede reemplazarse el cloro por el iodo, el azufre, el cianógeno etc, y los compuestos que resultan de aqui, obran sobre el agua de una manera análoga.

5.° Obrando el amoniaco sobre el compuesto clorurado, produce hidroclorato de amoniaco, y una combinacion nueva de la familia de los amidos.

6.° El alcohol en presencia del mismo cuerpo, suministra ácido hidroclórico y eter benzoico.

Todos estos hechos se esplican por la teoría que se discutirá mas adelante. Hay otros para los cuales no puede todavia servirnos de guia, y que vamos á citar á su vez.

1.° El aceite de almendras amargas prexiste; se forma solo por el concurso del agua.

2.° Las almendras tratadas por el alcohol dan un producto particular azotado, la amigdalina; esta puede suministrar aceite de almendras ó de ácido benzoico, bajo la influencia del ácido nítrico.

3.° La orina de los animales hervívoros contiene un ácido azotado: el ácido hipúrico que bajo diversas influencias se convierte en ácido benzoico.

2971. Es necesario, pues, limitarse por el momento al examen de los hechos esplicables. He aquí las fórmulas dadas por los señores Wohlez, y Liebig:

$C^{28}H^{10}O^2$ — radical desconocido... benzoila.
$C^{28}H^{10}O^2 + H^2$ — hidruro de benzoila. Aceite de almendras.
$C^{28}H^{10}O^2 + Ch^2$ — cloruro de benzoila.
$C^{28}H^{10}O^2 + Cy^2$ — cianuro de benzoila.
$C^{28}H^{10}O^2 + S$ — sulfuro de benzoila.
$C^{28}H^{10}O^2 + O$ — ácido benzóico anhidro.

$C^{28}H^{10}O^2 + O + H^2O$ — ácido benzóico sublimado.
$C^{28}H^8 + (C^{28}H^{10}O^2 + O) + H^2O$ — eter benzóico.
$C^{28}H^{10}O^2 + Az_2H^4$ — benzámida.

Considerando bajo el punto de vista que estas fórmulas tienden á espresar, parecerá que la benzoila debe compararse con el óxido de carbono, y el cloruro de benzoila con el ácido cloroxicarbónico, del mismo modo que el ácido benzóico corresponderá al ácido carbónico, ó mas bien al ácido oxálico. De esta manera nos vemos conducidos á admitir :

$C^{28}H^{10}$ — benzójeno.
$C^{28}H^{10}O^2$ — óxido de benzójeno que forma un nuevo radical análogo al óxido de carbono.

Esto supone la existencia de un carburo de hidrógeno particular sin modificar, sin embargo, las fórmulas sentadas anteriormente.

2972. Todos estos hechos se pueden esplicar de una manera muy diferente, estableciendo las fórmulas de estos diversos cuerpos de la manera siguiente :

$C^{28}H^{10}$ será el radical benzóico.

Suponiendo que este radical pueda formar como el azoe, un alcali, uniéndose á seis volúmenes de hidrógeno, se tendrá para el hidruro de benzoila.

$$C^{28}H^{10}, H^6 + 2\,C^{28}H^{10}O^3.$$

El cloruro, el sulfuro y el cianuro, estarán representados por :

$$C^{28} H^{10} Ch^{6} + 2 C^{28} H^{10} O^{3}.$$
$$C^{28} H^{10} Cy^{6} + 2 C^{28} H^{10} O^{3}.$$
$$C^{20} H^{10} S^{3} + 2 C^{28} H^{10} O^{3}.$$

Esto constituye unos benzoatos de cloruro, de sulfuro ó de cianuro, idénticos al bicromato de cloruro de potasio, descubierto por M. Peligot.

En cuanto á las otras fórmulas, serán simplemente

$C^{28} H^{10} O^{3}$ — ácido benzóico anhidro.
$C^{28} H^{10} O^{3}, H^{2} O$ — ácido hidratado.
$C^{28} H^{10} O^{3}, C^{8} H^{8}, H^{2} O +$ éter benzóico.
$C^{28} H^{10} O^{2}, Az^{2} H^{4}$ — benzámida.

Así en los hechos conocidos no se observa nada que pueda conducir á elegir positivamente entre los radicales supuestos

$C^{28} H^{10} O^{2}$ benzóila.
$C^{28} H^{10}$ benzógeno.

Se ignora si en los compuestos estudiados hasta el presente se encuentra el radical en la primera ó en la segunda de estas fórmulas. Puede concluirse con certeza, de estas aproximaciones, que las combinaciones benzóicas estudiadas dejan al menos el campo libre á tres teorías diferentes, y que debe esperarse á nuevas observaciones antes de decidirse sobre su naturaleza. Sin embargo, á causa de las observaciones de los señores Wohlez y Liebig, se encuentra esta parte, una de las mas adelantadas de la química orgánica.

2973. De esta discusion resulta, á mi parecer, que si se quieren igualar bajo las mismas condiciones todas las com-

binaciones orgánicas se obtendrá por resultado una equivocacion tal vez. Los que traten de referirlo todo á la teoría de los óxidos, los que vean por todas partes carburos de hidrógeno hidratados, caerán en el mismo errór que si se obstinaran en buscar el oxígeno en el amoniaco y el hidrógeno en la potasa. Los que se interesan en la teoría de las combinaciones orgánicas hallarán que la cuestion que vamos á tratar es precisamente de este órden.

Cuando los químicos hayan llegado á este punto se pondrán bien pronto de acuerdo y no tardarán en convencerse, que en la química orgánica hay óxidos é hidruros, como los hay en la química mineral, que se asemejan en ciertos puntos y difieren en otros, y que á cada grupo es necesario aplicarle una teoría particular. Si quisiéramos por ejemplo, esplicar todos los hechos de la química orgánica, suponiendo que las sustancias que contienen estan todas formadas segun las leyes que nos indica la teor'a de los éteres, caeríamos probablemente en el error. Lo mismo nos sucedería sin duda alguna, si á imitacion de M. Berzelius admitiéramos que en todas las materias orgánicas oxígenadas, el oxígeno se encuentra en ellas como elemento negativo y oxidante y jamás en el estado de agua.

En la actualidad no se puede proponer una teoría general de las combinaciones orgánicas. El que descubriera, por una causa cualquiera, el verdadero modo de considerar los compuestos orgánicos en general, suministraría á la discusion de los químicos una opinion sin pruebas, que solo sería probablemente una autoridad débil sobre sus concepciones detalladas.

Temo que esto no se verifique así, porque recientemente se ha propuesto una ley que consiste en decir :

« Que dos cuerpos compuestos no pueden unirse sino cuando contienen un elemento comun, ó al menos un elemento isomorfo. »

No puedo discutir el valor de esta ley, habiéndose el autor limitado á enunciarla. Es evidente que las combinaciones salinas mejor conocidas y claras satisfacen á esta condicion, y que los compuestos que se separan de ellas no son generalmente tan bien conocidos.

No es esto mismo lo que yo indico anteriormente, de que el peso sobre las teorías orgánicas puede ser una regla que exigirá para demostrarse mas tiempo que necesita la química orgánica para establecerse sobre unas bases fijas?

Y cómo consentir el adherir nuestras ideas á unas fórmulas empíricas de esta naturaleza, cuando todo nos prueba que la química orgánica es precisamente la única que puede conducirnos al descubrir las leyes mas fundamentales de las combinaciones?

Es necesario pues, no adoptar en estas materias obscuras una opinion esclusiva, sino por el contrario, será mas conveniente para el descubrimiento de la verdad recibir con precaucion todas las opiniones; compararlas con un espíritu de crítica imparcial, y sobre todo, evitar toda aplicacion general sobre un punto de vista que haya parecido muy conveniente para un caso particular.

Si el lector ha comprendido bien mis dudas, participará de mis esperanzas en el porvenir, y permanecerá convencido que el mismo trabajo que nos queda por hacer, exige el concurso y los esfuerzos concienzudos de todos los químicos ; estos son los hechos que nos faltan, y en ellos hay una parte de gloria para todos los que se dediquen á su descubrimiento.

2974. *Teoría de los cuerpos pirógenos.* Se conocen bajo el nombre de cuerpos pirógenos y en particular de ácidos pirógenos, unas sustancias que resultan de la accion del fuego sobre ciertas materias orgánicas. Su formacion está sometida á unas reglas que han sido mal conocidas por mucho tiempo, pero que recientemente se han fijado de la manera mas conveniente, por M. Pelouze : vamos á agrupar aquí los principales resultados sobre este punto.

Cuando se calienta un cuerpo orgánico puro, llega una época en la cual no puede resistir ya á la accion desorganizante del calor. Desde entonces sus moléculas mas antagonistas se combinan para formar un compuesto binario, y el resto de los elementos constituye un compuesto mas estable, puesto que ha perdido dos cuerpos cuya tendencia á unirse de una manera mas íntima amenazaba sin cesar, por decirlo asi, la destruccion del compuesto primitivo; M. Pelouze se ha asegurado que esta modificacion origina generalmente agua ó ácido carbónico en los cuerpos ternarios de que él se ha ocupado. Estos productos son efectivamente los que deben resultar de la combustion del carbono y del hidrógeno, á espensas del oxígeno que pertenece á la sustancia sometida á la acion del calor.

Cuando una materia orgánica llega al grado en que su descomposicion pirogenada se puede efectuar, y se la mantiene á esta temperatura, se cumple el fenómeno sin perturbacion. Pasando en seguida este primer término y elevando poco á poco la temperatura, puede encontrarse un segundo término en que se verifique todavia una nueva combinacion, y en que se forme un nuevo producto pirogenado.

2975. Puede resultar un contraste muy notable por la gran diferencia de los productos pirógenos obtenidos y la

pequeña distancia que separa á las temperaturas á que se han formado.

A la temperatura de 215° por ejemplo, el ácido agálico se convierte en ácido carbónico y en ácido pirogálico, en virtud de la reaccion siguiente :

$$C^{14} H^{6} O_{3} = C^{2} O^{2} + C^{12} H^{6} O^{3}.$$

Mientras que si la temperatura se eleva repentinamente á 250° se obtiene á la vez ácido carbónico, agua y ácido metagálico, sin que aparezca la menor señal de ácido pirogálico. La fórmula siguiente espresa estos últimos resultados.

$$C^{14} H^{6} O^{5} = C^{2} O^{2} + H^{2} O + C^{12} H^{4} O^{2}.$$

Muchos ejemplos vienen en apoyo de estas primeras observaciones.

Así el ácido malíco se convierte en agua y en ácido maleico, segun la fórmula.

$$C^{8} H^{4} O^{4} = H^{2} O + C^{8} H_{2} O^{3}.$$

El ácido mecónico se convierte en dos ácidos nuevos, que son el ácido metamecónico y el ácido piromecónico, á unas temperaturas determinadas y segun unas fómulas que se hallan de acuerdo con las precedentes.

$C^{14} H^{4} O^{7} = C^{2} O^{2} + C^{12} H^{2} O^{5}$ ácido metamecónico.
$C^{14} H^{4} O^{7} = C^{4} O^{4} + C^{10} H^{4} O^{5}$ ácido piromecónico.

Así, puede decirse que si se encontrara un medio de restituir á estos productos hidrogenados el agua ó el ácido carbó-

nico que han perdido, volverian á aparecer las sustancias que los han originado.

2976. Cuando se advierte que se desprende el agua ó el ácido carbónico con tanta felicidad del seno de una materia orgánica, y que esta cambia en otra perfectamente pura, nos vemos inclinados á creer que esta agua y este ácido preexisten en ella y que han sido separados por la acion del calor. No es esta sin embargo mi opinion, sino por el contrario, juzgo que estos cuerpos provienen de la accion recíproca de dos compuestos preexistentes en la materia, que han obrado uno sobre otro, á la manera del ácido oxálico y del amoniaco, en la produccion del oxámido.

En efecto, si por ejemplo, puede decirse en favor de la preexistencia del ácido carbónico, que el ácido mecónico, al perder un átomo de ácido carbónico, que es precisamente la mitad de su capacidad de saturacion, se halla en la misma serie una prueba cierta de la nulidad de este argumento. Perdiendo el ácido mecónico dos átomos de ácido carbónico, deberia suministrar un cuerpo neutro ó menos ácido que el precedente; mas esto sucede al contrario porque suministra un ácido dos veces mas energico.

Juzgo que marchariamos por un camino falso si buscásemos el ácido carbónico ó el agua desprendidos en estas reacciones, como pr existie do en los compuestos que los han suministrado. Estas materias son formadas manifiestamente en la mayor parte de los casos.

Seria no osbtante, de grande importancia, el investigar en virtud de qué reglas se forma el agua y el ácido carbónico; porqué el carbono se quema antes que el *hidrógeno*, ó el hidrógeno antes que el carbono, ó por qué se queman simultáneamente.

No se puede dudar que comparando entre sí unas sustancias bien elegidas, se llegaria á establecer de una manera al poco mas ó menos cierta, el estado primordial del carbono ó del hidrógeno que determina estas combustiones intestinas, y se prestaria por este descubrimiento un servicio de grande importancia á la química orgánica.

Al comparar estos fenómonos con los que presenta la produccion de los amidos, creo no engañarme, y encuentro al aproximarlos el interés que á mi juicio ofrecen, porque ya he manifestado que admitia la existencia de una série de amídos formados por la pérdida de un compuesto de oxígeno y de carbono.

CAPITULO IV.

Acidos Organicos, Volatiles.

2977. Las consideraciones precedentes, únicas que se pueden ofrecer en la actualidad sobre la reunion de la química orgánica, son de alguna utilidad para el estudio de este primer grupo; pero su aplicacion será mas frecuente todavia en lo sucesivo.

En este capítulo reuniremos los ácidos siguientes;

ácido oxálico $C^4 O^3$.
ácido mélico $C^8 O^3$.
Id. crocónico $C^{10} O^4$.

Id. furmico $C^4 H^2 O^3$.
Id. acético $C^8 H^6 O^4$.

Id. láctico $C^{12} H^{8} O^{4}$.
Id. benzoico $C^{28} H^{10} O^{3}$.
Id. succínico $C^{8} H^{4} O^{3}$.
Id. subérico $C^{16} H^{12} O^{3}$.
Id. alcanfórico $C^{20} H^{16} O^{5}$.

A estos ácidos principales hemos añadido algunos análogos, pero menos conocidos, y todos los cuerpos que se derivan de estas materias principales ó que se aproximan á ellas. Hemos buscado el modo de reunir todos los cuerpos que se derivan de un mismo radical, persuadidos de que este es el único medio de hacer su estudio fácil y hacer comprender el interés que encierra.

Acido oxalico

Scheéle, *Opúsculos*, tom. II, Pag. 187.
Bergmann, *Opúsculos*, tom. I, pag. 251.
Berard, *An. de química*, tom. LXXIII, pag. 263.
Berzelius, *An. de química*, tom. XCIV, pag. 185; *y An. de química y física*, tom. XVIII, pag. 155;
Vogel, *diario de Scheveiger*, tom. II, pag. 435 y tom. VII, pag. 1.ª
Doebuiner, *An. de química y de física* tom. XIX, pag. 83.
Dulong, *Memorias del instituto*, año 1833.
Gay-Lussag, *An. de química, y de física*, tom. XLI. pag. 398.
Boussyngul, *An. de química y física*; tom. LIV pag. 263.

2978. Entre los ácidos vejetales, uno de los que merecen fijar mas la atencion de los químicos, es el ácido oxálico, cuyo descubrimiento es debido á Schécle; su poder es

comparable al de los ácidos minerales mas fuertes; obra con energiá sobre la economía animal, toma orígen en una multitud de reaciones diversas, y la naturaleza nos le ofrece en circunstancias variadas.

Como este ácido no contiene sino oxígeno y carbono, y este carbono se encuentra en él en un estado de oxidacion inferior al que tiene en el ácido carbónico, se ha propuesto darle el nombre de *ácido carbonoso*, pero su orígen orgáaico y sus propiedades impiden el colocarle entre los ácidos minerales, ínterin la cuestion general de los cuerpos orgánicos permanezca indecisa.

El nombre de *ácido sacaríno*, bajo el cual se le conocia en otro tiempo, recuerda que se le puede formar por la accion oxidante del ácido nítrico sobre el azucar, pero el ácido exálico no es el resultado de la oxidacion pura y sencilla del azucar; en la reaccion que le produce se forma agua.

El ácido oxálico, así como otro cierto número de ácidos minerales, no se ha podido obtener jamás puro; siempre se presenta combinado con el agua ó con las bases.

Cuando se hacen cristalizar sus disoluciones, el ácido que se separa de ellas retiene agua de cristalizacion, que puede espulsarse por el calor. Despues de secado queda todavia combinado con cierta cantidad de agua que no se le puede separar sin unirle á las bases. El ácido oxálico no se le puede por lo tanto obtener en el estado seco ó anhidro sino en estas sales.

El ácido oxálico cristaliza en prismas cuadriláteros, incoloros y trasparentes, terminados por unas cúspides diedras, se eflorece al aire libre y pierde su aguá de cristalizacion; pero cuando se halla en contacto con el agua se quiebran sus cristales, produciendo un pequeño mido, que viene siem-

pre acompañado de un desprendimiento de gas, como si al formarse estos cristales hubiesen aprisionado algun gas tomado de los productos de la reaccion que suministra al ácido. Ocho partes de agua fria disuelven una de ácido oxálico desecado. La presencia del ácido nítrico, y la elevacion de temperatura aumentan mucho su solubilidad: tambien se disuelve en el alcohol. Para obtenerle en hermosos cristales es necesario disolverle en el alcohol acuoso. Se disuelve sin alteracion en el ácido sulfúrico y en el nítrico cuando estos estan dilatados en agua.

El sabor del ácido oxálico es muy agrio: su disolucion en el agua. aun cuando sea muy dilatada, enrojeze con mucha fuerza la tintura del tornasol.

Cuando se calienta el ácido oxálico, se funde en su agua de cristalizacion, despues se descompone ó volatiliza en mayor ó menor proporcion, segun la temperatura. Calentándole á 115° en una retorta, se descompone con una ebullicion debida al desprendimiento de ácido carbónico y de óxido de carbono, que se forman en la relacion de seis volúmenes á cinco. Se destila al mismo tiempo ácido fórmico, y se subliman unos cristales desenvueltos, que se depositan en capas delgadas, y que consisten en ácido oxálico poco hidratado: en la retorta queda una pequeña cantidad de carbono. Cuando se le hace pasar á un tubo candente, se produce ácido carbónico, óxido de carbono, un ligero depósito de carbon y una cantidad casi inapreciable de materia oleosa.

El ácido oxálico no se altera por la accion del aire, tampoco por la del cloro, aun bajo la influencia solar y durante un contacto de muchos meses. El ácido hidroclórico le disuelve sin atacarle. El ácido nítrico concentrado le cede una parte de su oxígeno para hacerle pasar al estado de ácido

carbónico. Cuando se le pone en contacto con 20 ó 25 veces su peso de ácido sulfúrico concentrado, y se calienta suavemente la mezcla, se descompone con mucha rapidez en gás ácido carbónico y en gas óxido de carbono que se desprenden en volúmenes iguales, mientras que el ácido sulfúrico retiene, sin colorarse de ninguna manera, el agua que estaba combinada con el ácido oxálico.

El peróxido de manganeso, el óxido pulga de plomo, el peróxido de cobalto, el peróxido de niquel y el ácido crómico, destruyen una parte del ácido oxálico con el cual se les hace hervir, y le hacen pasar al estado de ácido carbónico. Haciendo pasar al mismo tiempo estos óxidos á un estado de oxídacion inferior, se combinan con la parte del ácido que se halla por descomponer. El ácido oxálico reacciona sobre el cloruro de oro en disolucion, y produce por la simple ebullicion un desprendimiento de ácido carbónico y un depósito de oro metálico.

2979. El ácido oxálico está formado de oxígeno y de vapor de carbono, en la relacion de 3 volúmenes á 4. Esta relacion puede deducirse de los productos de la descomposicion que verifica el ácido sulfúrico al privarle del agua necesaria para la reunion de sus elementos. Puede deducirse tambien de la cantidad de oro cuya reduccion se verifica por el ácido oxálico. Así el ácido oxálico seco, tal cual existe en el oxálato de plomo por ejemplo, está compuesto de :

4 át. carbono. . . .	153,04	ó bien	33,77
3 át. oxígeno. . . .	300,00		66,23
	453,04		100,00

El ácido oxálico desecado contiene:

1 át. ácido oxálico seco. .	453,04 ó bien	80,10
2 át. agua.	112,48	19,90
	565,52	100,00

Por último, el ácido oxálico cristalizado por la via acuosa está formado de:

1 át. ácido oxálico seco. .	453,04 ó bien	57,30
6 át. agua.	337,44	42,70
	790,48	100,00

El ácido oxálico es mucho mas poderoso, aun cuando éste sea un ácido del mismo radical, mucho mas oxigenado; esto conduce á creer que no está formado simplemente de carbono y de oxígeno; pero numerosos esperimentos establecen con certidumbre su composicion tal cual la acabamos de dar. M. Dulong hace desaparecer esta dificultad, considerando el ácido oxálico como un hidrácido formado de hidrógeno y de ácido carbónico. Segun este observador, el ácido desecado es el verdadero ácido oxálico ó hidrocarbónico. El ácido cristalizado es ácido hidrocarbónico hidratado. El ácido seco, mas el oxígeno de la base con quien está combinado, formará el ácido carbónico que supone inmediatamente unido con el metal de los oxálatos.

Estas ideas convienen con la composicion de los oxálatos porque en estas sales la cantidad de oxígeno de la base es tres veces mas que la que contiene el ácido que la satura, lo que forma 4 átomos de oxígeno para cuatro átomos de

carbono. La mayor parte de las propiedades del ácido oxálico pueden esplicarse muy bien por esta hipótesis.

El ácido nítrico quemará al hidrógeno del hidrácido, desprendiendo al ácido carbónico, como lo hace con el ácido hidroclórico, dejando al cloro en libertad. El cloruro de oro apoderándose del hidrógeno por su cloro, producirá un efecto semejante. La accion de los óxidos singulares será enteramente comparable á la del peróxido de manganeso sobre el ácido hidroclórico. Por lo demás se esplican bien estos fenómenos considerando al ácido oxálico como á un oxácido; y además, cuando se le considera como á un hidrácido, es difícil esplicar el por qué el ácido carbónico no es desalojado por el cloro de su combinacion con el hidrógeno.

Las fórmulas siguientes espresan estas dos opiniones :

		M. Dulong.
ácido seco. . .	$C^4 O^3$ . . .	no existe.
id. hidratado. .	$C^4 O^3, H^2 O$. .	$C^4 O^4, H^2$.
id. cristalizado. .	$C^4 O^3, H^6 O^3$.	$C^4 O^4, H^2 + H_4 O2$.
Oxálato de plomo.	$C^4 O^3, Pb O$. .	$C^4 O^4$, Pb.

2980. El ácido oxálico puede formarse por diversos medios.

La potasa y la sosa hidratadas producen oxálatos, con un gran número de materias vegetales, bajo la influencia de un calor de 200°, y obrando sin el contacto del aire, segun las investigaciones de M. Gay-Lussac.

El azucar, el almidon, el leñoso, la seda, la lana, y en una palabra ; la mayor parte de las materias orgánicas, forman ácido oxálico cuando se las trata con una cantidad conveniente de ácido nítrico. En general, se prefiere el azucar cuando se le quiere obtener puro con facilidad. Con 3 partes

de azucar y 30 de ácido nítrico á 1,12 de densidad, se puede producir una parte de ácido oxálico. Es necesario para esto calentar desde luego poco á poco la mezcla, hacerla hervir despues, y evaporar el licor casi hasta la consistencia de jarabe.

El desprendimiento de gas carbónico y de vapores nitrosos que se forman es muy abundante. Estos pueden emplearse para convertir el azufre en ácido sulfúrico. Los cristales que se obtienen se deben enjugar y someter á una segunda cristalizacion. Si en este tratamiento se empleara una cantidad de ácido nítrico demasiado grande, se haria pasar el azucar al estado de ácido carbónico; y si se empleara una cantidad demasiado pequeña se formaria ácido oxalhidríco en vez de ácido oxálico.

M. Robiquet aconseja que se emplee el siguiente procedimiento, por haberle practicado con buen éxito este operador. Se calientan en unas retortas tubuladas 24 partes de fécula con 72 de ácido nítrico. Cuando la accion ha terminado, se añaden 24 partes de ácido. Este líquido se somete en seguida á la cristalizacion, y se obtienen de él cerca de 5 partes de ácido oxálico. Sobre las aguas madres se vierten en muchas veces 24 partes de ácido nítrico, y haciéndolo cristalizar de nuevo, se obtienen otras 2 partes de ácido oxálico. Esta operacion se reitera dos veces todavía, y se obtienen de esta manera, con 24 partes de fécula y 144 de ácido nítrico 12 partes deá cido oxálico, al poco mas ó menos.

La ventaja que se encuentra en hacer obrar en diversos tiempos al ácido nítrico sobre la sustancia, consiste en que este ácido reacciona con mucha menos facilidad sobre el ácido oxálico que ya está formado. Es cierto que en los primeros licores hay mucho ácido oxalhídrico; pero su presencia no

causa inconveniente, puesto que no cristaliza, y que se convierte facilmente en ácido oxálico por la accion de nueva cantidad de ácido nítrico. Debe adoptarse sin duda alguna esta accion graduada del ácido nítrico. Destilando poco á poco el ácido en la retorta á medida que se descompone, se llegará tal vez, al mismo resultado sin caer en el inconveniente de alargar la operacion.

El ácido oxálico está muy repartido en la naturaleza orgánica. El oxálato ácido de potasa se encuentra en el jugo de un gran número de plantas, entre otras en el *oxalis acetosella*, en el *número acetosella*, *el oxalis corniculata*, *el geranium acetosellum*, de estos dos primeros y sobre todo del *oxalis acetosella* es de donde se estrae. Lleva el nombre de *sal de acederas*. La sosa está en el estado de oxalato en los varés. Los líquenes que crecen sobre las piedras calcáreas, estan casi enteramente constituidos por el oxálato de cal; la abundancia de esta sal permitiría estraerlo en grande. Algunas veces se encuentra el mismo oxálato en el estado de cristales regulares microscópicos, y le contienen los vasos de las plantas, sobre todo aquellas que ya han muerto de vejez; esta sal perjudica á su vejetacion obstruyendo sus órganos. El ácido oxálico parece que se halla en el estado libre y disuelto en el agua en las vesículas de los garbanzos; existen tambien en ciertos cálculos del hombre, en el estado de combinacion con la cal, estos cálculos son los mas perniciosos; son tan duros que se los puede pulir como al marmol. Estan cubiertos de asperezas y de puntas que algunas veces rasgan la vejiga, y entonces adquieren un color rojo oscuro por la sangre que corre de las heridas que ocasionan. De aquí proviene la semejanza que tienen con las moras, y el nombre de cálculos morales que han recibido.

Por último, el sub-oxalato de peróxido de hierro que los mineralogistas han llamado *Humboldtita*, se encuentra en algunas lignitas.

El ácido oxálico se puede preparar por medio de la sal de acederas. Es necesario para esto, disolver esta sal en caliente, y precipitar el ácido oxálico en estado de oxalato de plomo, añadiendo á la disolucion acetato de plomo. El ácido sulfúrico dilatado deja al ácido oxálico en libertad, calentándole con este precipitado, y forma sulfato de plomo. Para librarse del esceso de ácido sulfúrico, se hace digerir el licor con el litargirio ó con el oxalato de varita. Al oxalato de plomo se le puede descomponer tambien, poniéndole en suspension en el agua y haciendo pasar por esta, gas hidróneno sulfurado. Asi, se produce sulfuro de plomo insoluble y ácido oxálico libre.

El ácido oxálico que se estrae de la sal de acederas se cristaliza con mucha mayor dificultad que el que se obtiene por la accion del ácido nítrico. Es necesario atribuir esto á que contiene la sal de acedera algun poco de materia orgánica soluble.

2981. Oxalatos. Hay oxalatos hasta cinco grados de saturacion : los oxalatos neutros, en los cuales el ácido contiene tres veces tanto oxígeno como el óxido ; los bioxalatos, los cuadroxalatos, los oxalatos bibásicos y los oxalatos sesquibásicos.

Los oxálatos anhidros se descomponen por la destilacion sin dejar ningun residuo de carbon. Puede decirse *apriori*, que las bases que retienen ácido carbónico al grado de calor rojo, quedan combinadas con este ácido, y se desprende de ellas óxido de carbono. Las bases que pierden el ácido carbónico y que se reducen con dificultad permaneciendo

en el estado de óxido, se descompone su ácido en dos volúmenes iguales de ácido carbónico y de óxido de carbono. En las bases que se reducen con facilidad, cediendo su oxígeno á los elementos del ácido oxálico, se desprenderá ácido carbónico. Por último, habrá algunos casos intermedios entre los dos precedentes, que serán cuando el metal se reduzca parcialmente.

Cuando un oxálato contiene agua en su composicion, se complican los resultados por la produccion de compuestos de carbono y de hidrógeno.

M. Dulon ha observado efectivamente, que los oxálatos de bismuto, de cobre, de mercurio y de plata, suministran metal puro y ácido carbónico. Los de plomo y de zinc dejan sus óxidos, y dan óxidos de carbono. En fin, los de barita, de cal y de estronisana que están hidratados, dejan carbonatos y suministran gas óxido de carbono y gas carbónico, con el agua, aceite y ácido acético.

Los oxalatos neutros de potasa, de sosa, de lítina, de glucina y de cromo, gozan de una gran solubilidad en el agua. Los de manganeso y de óxidos de hierro son un poco solubles en este vehículo, y aumentan mucho su solubilidad por un esceso de ácido. Los otros oxálatos son insolubles, ó muy poco solubles cuando estan saturados: algunos de ellos se disuelven muy bien en un esceso de ácido; así el oxálato ácido de alumina es delincuescente. Los oxálatos neutros muy solubles disminuyen generalmente de solubilidad cuando estan muy ácidos, mientras que un esceso de ácido produce un efecto contrario con los oxálatos neutros poco solubles ó insolubles enteramente.

Los oxálatos son entre todas las sales formadas por un ácido orgánico, las que los ácidos minerales descomponen

con mayor dificultad; esta propiedad permite emplear en todos los casos el ácido oxálico y los oxálatos solubles, para indicar la presencia de la cal, y para precipitarla en el estado de oxálato de cal, en los análisis. El ácido oxálico roba la cal al ácido sulfúrico, y la sal que forma conella se precipita enteramente con el tiempo, aun en un licor que solo se halle ligeramente acidulado.

Los oxálatos de los metales de la tercera seccion pueden formarse por la reaccion del metal, del ácido y del agua, y el ácido oxálico obra en esta circunstancia como el ácido sulfúrico y el ácido hidroclórico. Los oxálatos insolubles se preparan por doble descomposicion, por medio del oxlato de potasa; los otros oxálatos se obtienen ordinariamente disolviendo los óxidos en el ácido oxálico.

2982. *Oxálato de potasa*, el ácido oxálico puede combinarse con la potasa en tres proporciones diferentes, de manera que forme una sal neutra, un bioxalato y un cuadroxalato. Este hecho que desde luego fué indicado por Wollaston, presenta el primer ejemplo constante de combinacion en proporciones múltiplas.

El oxálato neutro se obtiene saturando la sal de acederas por la potasa ó por el carbonato de potasa. Se disuelve en frio en dos veces su peso de agua. El ácido oxálico forma un precipitado en su disolucion concentrada. El mismo efecto se produce en las de los oxálatos neutros de sosa y de litina. El oxálato neutro de potasa está formado en su estado anhidro, de

1 át. ácido oxálico	=	453,04 ó bien	43,44.
1 át. potasa. .	=	589,91	56,56.
		1042,95	100,00.

Bioxalato de potasa. La sal de acedera está constituida por una mezcla de bioxalato y de cuadroxalato de potasa, en la cual predomina ordinariamente el primero. La planta de la cual se estrae, se recoge cuando es nueva, pero que sin embargo está bien desenvuelta. Para estraerla se machaca esta planta, se esprime el jugo, y se le clarifica, bien sea haciéndole sufrir un pequeño hervor, bien añadiéndola clara de huevo ó carbon animal, ó bien haciéndole pasar por la arcilla. En seguida se le filtra y se le hace evaporar; cuando ha adquirido la consistencia de un jarabe claro, se hecha en unos barreños y se le abandona al reposo durante unas seis semanas, cuyo tiempo es el suficiente para su cristalizacion. Su purificacion se termina por nuevas cristalizaciones. En la Suebia preparan esta sal en gran cantidad, particularmente en el canton de la selva negra; allí machacan la planta en unas grandes artesas formadas por dos maderos reunidos por medio de grandes aros de hierro. En uno de los costados del mortero hay practicada una puerta que se halla exactamente cerrada. Los mazos son tambien de madera y están formados por dos piezas, una vertical y la otra casi horizontal. Estos mazos se ponen en movimiento por medio de una rueda. La puerta sirve para hacer correr el jugo cuando la planta se encuentra suficientemente machacada; esta se somete entonces á la prensa, despues se dilata en agua y se la conduce de nuevo al mortero. Despues de haberla machacado segunda vez se reitera la misma operacion. Todos los licores se reunen en un cubeto, y en ellos se diluyen cerca de diez Kilógramas (21,8 libras) de tierra blanca arcillosa, para 200 litros (2,3793 cuartillos) de jugo; se deja todo reposar durante veinte y cuatro horas; pasado este tiempo se decanta y filtra el depósito. En seguida se evapora el líquido hasta

que forme película, y en este estado se le abandona en los barreños para que cristalice.

He aquí la composicion del bioxalato de potasa:

2 at. ácido oxálico. . .	=	906,08 ó bien	60,57	100
1 at. potasa.	=	589,91	39,43	
Bioxalato de potasa seco.	=	1495,99	86,92	100
4 at. agua.	=	225,00	13,08	
Bioxalato de potasa cristalizado	=	1720,99		

Cuadroxalato de potasa. En el cuadroxalato de potasa que es menos soluble que la sal precedente, hay seis veces tanto oxígeno en el agua como la base.

Para limpiar los metales de los carbonatos ú oxidos que ensucian su superficie se emplea la sal de acederas como ácido débil. Tambien sirve para quitar las manchas de tinta y de moho. En este caso se forma un oxalato de hierro soluble en el agua. Como el oxalato de protóxido de hierro se forma con mas facilidad que el de peróxido, será mucho mejor quitar las manchas haciendo hervir la disolucion de sal de acederas con estaño, antes de introducir en ella la tela que se haya manchado. El oxalato de estaño que se forma en este caso, obra á la manera ordinaria de las sales de protóxido de estaño, y hace pasar al óxido de hierro al mínimum de oxidacion.

Se pueden producir un gran número de sales dobles, saturando por otra base el esceso de ácido del bioxalato de potasa: estas sales son ordinariamente solubles en el agua.

Oxalatos de sosa. El oxalato neutro de sosa tiene poco

sabor, es muy poco soluble y produce cristales confusos. Su solubilidad se aumenta por un ligero esceso de álcali. Se puede obtener bioxalato de sosa pero no el cuadroxalato.

Oxalato doble de potasa y de sosa. Los cristales que forma esta sal se asemejan por su aspecto al alumbre; tienen la propiedad de eflorecerse cuando se hallan espuestos al aire.

2983. *Oxalatos de barita.* El oxalato neutro de baríta apenas es soluble. Se precipita hidratado; se disuelve en un esceso de ácido formando una sobre-sal cristalizable, mas solubre pero que se descompone por el agua hirviendo, en sal neutra que se precipita, y en sal mas ácida que queda disuelta.

Oxalato de estronciana. Esta sal es insípida y pulverulenta. Necesita cerca de dos mil veces su peso de agua para disolverse; su solubilidad se aumenta por esceso de ácido.

Oxalato de cal. Esta es una sal enteramente insoluble, que se produce muchas veces en los análisis. Su precipitacion se verifica con lentitud en un licor ácido. Los ácidos nítrico, hidroclórico y oxálico pueden disolverla en pequeñas cantidades. Algunas veces se encuentra tan dividida que es necesario emplear filtros muy espesos, y aun algunas veces filtros dobles para retenerla. Esto se observa sobre todo cuando se forma en presencia de un ácido sin saturar. El oxalato de cal se precipita acompañado de una cantidad de agua, que contiene tanto oxígeno cuanto se encuentra en la cal. No se puede espulsar este líquido por un calor moderado. Cuando se la calienta repentinamente, forma materias empirreumáticas, y suministra los productos ya enunciados anteriormente. Está formada de :

1 at. ácido oxálico. . . .	= 453,04 ó bien	55,99	100
1 at. cal.	= 356,02	44,01	
Oxalato de cal anhidro.	= 809,06	87,79	100
2 at. agua.	= 112,48	12,02	

Oxal. de cal desecado á 100°=921,54.

2984. *Oxalato de magnesia.* Este es al poco mas ó menos insoluble en el agua. Sin embargo, cuando se vierte oxalato de amoniaco en una disolucion muy dilatada de una sal de magnesia, no se forma precipitado alguno. Entonces se produce un oxalato doble de magnesia y de amoniaco, que posee cierta solubilidad, y que aun en los licores concentrados, no se precipita sino despues de mucho tiempo, si no se tiene cuidado de hacer hervir la mezcla de oxalato amoniacal y de sal de magnesia. Para preparar el oxalato simple de magnesia, es necesario poner en digestion el ácido oxálico con la magnesia, ó descomponer una sal de magnesia por el oxalato de potasa.

Oxalato de alúmina. Este es insoluble en el estado neutro, pero con un esceso de ácido se hace tan soluble que es delicuescente.

Oxalato de alumina y de potasa. Esta es una sal muy soluble, incristalizable, pero no delicuescente; se produce saturando el oxalato ácido de potasa por el hidrato de alúmina.

Oxalato de glúcina. Esta sal es muy soluble é incristalizable; tiene un sabor mas dulce que ninguna otra de la misma base.

2985. *Oxalatos de manganeso.* El de sesquióxido es muy poco estable, aun á la temperatura ordinaria, y se descompone desprendiendo ácido carbónico. Esta sal tiene la

propiedad de aumentar mucho la solubilidad del oxalato de prótoxido, que por sí mismo es muy poco soluble en el agua; lo mismo se verifica entre los oxalatos de hierro.

Oxalatos de hierro. El protóxido y el peróxido pueden formar oxalatos neutros y ácidos. Se obtienen ordinariamente los oxalatos neutros de estas bases bajo la forma de polvos poco solubles. El último cristaliza en prismas con un esceso de ácido. Ya hemos visto que en la naturaleza mineral existe un suboxalato de peróxido de hierro.

Oxalato de zinc. Este es insoluble en el agua y en el amoniaco, por lo cual se le puede separar de un gran número de oxalatos.

Oxalato de cobalto y de niquel. Estas dos sales son insolubles en el agua, y en un esceso de ácido oxálico. El agua que retienen contiene dos veces tanto oxígeno como la base. Cuando se las calcina se reducen sus óxidos. Son solubles en el amoniaco, y cuando se espone al aire una mezcla de estas dos sales disueltas en este reactivo, el oxalato de niquel se deposita el primero á medida que el alcalí se volatiliza; el oxalato de cobalto se precipita despues. Estas propiedades pueden servir de mucho en las investigaciones analíticas (1931), el oxalato de cobalto se disuelve con mas facilidad en el carbonato de amoniaco que en el amoniaco.

2986. *Oxalato de cobre.* El oxalato simple de cobre tiene un color azul claro, es insoluble en el agua y soluble en el ácido oxálico: puede producir muchos oxalatos dobles.

Oxalato doble de cobre y de potasa. Estos dos oxalatos se encuentran combinados átomo por átomo; pero el agua puede hallarse en ellos en dos proporciones diferentes, y en estos dos casos la forma cristalina no es la misma.

En cuanto á la sal ofrece la composicion siguiente:

1 at. oxalato de cobre. .	948,74	ó bien	38,85
1 at. oxalato de potasa. .	1042,95		42,70
8 at. agua.	450,00		18.45
	2441,69		100,00

Cristaliza en agujas prismáticas y se efloreee al aire perdiendo la mitad del agua que contiene.

Cuando la sal cristaliza con la proporcion de agua que queda en la sàl precedente, despues de eflorecida, afecta la forma de tablas gruesas.

Oxalatos dobles de cobre y de amoniaco. Estos pueden existir en tres proporciones.

La sal neutra está formada de

1 at. amoniaco. . .	214,52	ó bien	10,9
1 at. óxido do cobre. .	495,70		25,6
2 at. ácido oxálico. .	906,08		46,2
6 at. agua.	337,50		17,3
	1953,80		100,0

Este se produce poniendo en digestion el oxalato de cobre con una disolucion de oxalato de amoniaco, y dejando en seguida evaporar el licor. Los pequeños cristales que produce no se disuelven en el agua pura porque los altera ; tienen la propiedad de detonar por el calor.

La sal que se prepara abandonando al aire libre una disolucion de oxalato de cobre en el amoniaco cáustico, está compuesta de :

1 at. amoniaco.	214,52	16,7
1 at. óxido de cobre. . .	495,70	39,2
1 at. ácido de oxálico. .	453,04	35,3
1 at. agua.	56,25	8,8
	1929,51	100,0

Por último, poniendo á digerir en el amoniaco un esceso de oxalato de cobre, se forma una sal doble básica, anhidra é inalterable al aire que contiene :

1 at. amoniaco. . . .	214,52 ó bien	10,1
2 at. óxido de cobre. . .	901,40	46,9
2 at. ácido oxálico. . .	906,08	43,0
	2112,00	100,0

Oxalato de plomo. Esta sal es insoluble en el agua y se precipita en ella en el estado, anhidro. Es un poco soluble en el ácido oxálico. Cuando se la calienta en vasos cerrados se reduce el óxido parcialmente, á menos que la temperatura no se eleve con mucha suavidad : en este último caso se obtiene un subóxido de plomo puro (1).

Calentándole al aire libre, deja siempre un residuo de óxido de plomo. Su composicion es :

1 at. ácido oxálico =	453,04 ó bien	24,51
1 at. óxido de plomo =	1394,6. . . .	75.49
Oxalato de plomo. =	1847,64	100,00

(1) M. Dulong habia ya indicado la produccion de un subóxido de plomo en esta circunstancia, y M. Bousingault acaba de confirmar este hecho. Segun este último químico, contiene este subóxido la mitad de oxígeno cuando menos, que el masicot.

Oxálato de protóxido de mercurio. Este apenas se disuelve sensiblemente en el agua. Una ligera percusion es suficiente para descomponerle haciéndole producir una esplosion pequeña.

2987. *Oxálato de amoniaco.* Esta sal se prepara ordinariamente saturando el amoniaco por el ácido oxálico, y dejando cristalizar el producto. Es incolora y se presenta bajo la forma de prismas largos de cúspides diedras. Su sabor es muy picante; es mucho mas soluble en caliente que en frio.

Cuando se descompone por el fuego, suministra unos productos particulares que se examinarán mas adelante.

Esta sal disuelta reacciona bajo la influencia de la luz solar, sobre el bicloruro de mercurio disuelto, de tal suerte, que este pasa al estado de protocloruro. Por esta reaccion se forma hidroclorato de amoniaco y se desprende ácido carbónico.

El oxálato de amoniaco contiene

1 at. ácido oxálico.	453,04. . . .	58,0
1 at. amoniaco.	214,52. . . .	27,5
2 at. agua.	112,50. . . .	14,5
Oxálato de amoniaco desecado.	780,06. . . .	100,0
1 at. ácido oxálico. . . .	453,04. . . .	50,7
1 at. amoniaco.	214,52. . . .	24,0
4 at. agua.	225,00. . . .	25,3
Oxálato de amoniaco cristalizado.	892,56	100,0

Bioxálato de amoniaco. Este se forma añadiendo ácido oxálico á la sal precedente, ó un ácido cualquiera como el

ácido sulfúrico, nítrico, hidroclórico, etc. Esta sal es cristalizable pero menos soluble que la precedente. Contiene

2 at. ácido oxálico. . . .	906,08. . .	57,6
1 at. amoniaco.	214,52. . .	13,6
8 at. agua.	450,00. . .	28,8
	1570,60	100,0

Oxamido.

2988. El oxamido es una sustancia particular, que se forma cuando se destila oxalato de amoniaco. Para prepararla es necesario operar sobre doscientas á trescientas dracmas (4008 á 6012 granos) de oxalato de amoniaco, y colocar esta sal en una retorta provista de una alargadera, y de un recipiente tubulado, al cual se añade un tubo á propósito para recoger los gases sobre el mercurio, si se los quiere examinar. La retorta se calienta poco á poco, el oxalato se vuelve opaco, y deja desde luego desprender agua y amoniaco.

En seguida se funden las partes que se hallan próximas á la retorta, hierven y desaparecen rápidamente. La descomposicion se propaga capa por capa, y deja por último un ligero residuo carbonoso.

Concluida la destilacion se encuentra en el recipiente, agua muy cargada de carbonato de amoniaco que tiene en suspension una materia coposa de un blanco agrisado. El cuello de la retorta está guarnecido de cristales de carbonato de amoniaco, y presenta ademas un grueso depósito de la materia blanca agrisada que acabamos de indicar. Este depósito desprendido del cuello de la retorta, se reune al licor del

recipiente, se diluye en agua, se echa sobre un filtro y se lava con una gran cantidad de agua. Sobre el filtro queda un polvo blanco, insoluble en el agua fria, que es el oxamido.

Durante la destilacion se desprenden diversos gases, á saber; ácido carbónico, amoniaco, óxido de carbono y cianógeno.

Operando sobre las cantidades anunciadas anteriormente, solo se obtienen de ocho á diez gramas (de 160 á 200° de oxamido.

El oxamido puro es blanco, pulverulento ó granoso; no tiene olor ni sabor; tampoco tiene accion sobre los papeles reactivos, se volatiliza cuando se le calienta en un tubo abierto, y cristaliza confusamente sobre las partes frias del tubo. Calentándole en una retorta, se funde y hierve en todos aquellos puntos en que se halla en contacto con las paredes de la retorta, y se descompone en parte, produciendo cianógeno, y otra parte se sublima: por resíduo queda un carbon oscuro, voluminoso y escesivamente ligero.

El agua fria no disuelve al oxamido en una cantidad apreciable; el agua hirviendo disuelve un poco y despues le abandona por el enfriamiento, en forma de copos cristalinos.

El alcohol no le disuelve, el oxamido está compuesto de:

C^4	= 153,04.	27,6
H^4	= 25,00.	4,5
Az^2	= 177,02.	31,8
O^2	= 200,00.	36,1
	555,06	100,0

Segun esto se adviérte que difiere del oxálato de amoniaco porque tiene dos átomos menos de agua. De manera que

es muy facil entender su formacion, convirtiéndose el oxálato de amoniaco por la destilacion en agua y en oxamido.

Este cuerpo puede tomar por diversas influencias el agua que le falta para constituir el ácido oxálico y el amoniaco. El contacto de los ácidos y el de los álcalis hidratados en caliente, es suficiente para determinar estos fenómenos.

El oxamido deja desprender poco á poco todo su azoe en el estado de amoniaco, con la potasa y la sosa en disolucion hirviendo, y el residuo contiene todo el carbono en el estado de ácido oxálico.

El amoniaco produce por sí mismo este efecto.

Los ácidos sulfúrico, nítrico hidroclórico debilitados, el ácido tártrico y el ácido oxálico convierten al oxamido en ácido oxálico, pasando ellos al estado de sales amoniacales.

El ácido acético no tiene accion sobre el oxamido.

El ácido sulfúrico concentrado é hirviendo origina con este cuerpo sulfato de amoniaco y gas ácido carbónico mezclado con un volúmen igual al suyo de óxido de carbono.

El ácido nítrico concentrado le hace pasar al estado de nitrato de amoniaco desprendiendo gas ácido carbonico.

Por último, el agua podria producir esta misma conversion, á la temperatura de 224o, segun los señores Enrique y Glisson; pero este esperimento es muy incierto, porque á esta temperatura los elementos del vidrio se disuelven en parte en el agua, y pueden muy bien producir la conversion que se ha observado.

El oxamido esperimenta por lo tanto, en estas diversas circunstancias, una reaccion tal, que descomponiendo un átomo de agua suministra ácido oxálico y amoniaco. Se tiene efectivamente :

$$C^4O^2Az^2H^4 + H^2O = C^4O^3 + Az^2H^6.$$

De suerte que cien partes de oxamido suministran cerca de ochenta y dos de ácido oxálico anhidro y treinta y ocho de amoniaco.

El oxamido se representa pues, por el óxido de carbono, y una combinacion particular de azoe y de hidrógeno;

$$C^4O^2 + Az^2H^4.$$

Es muy posible que mas adelante pueda probarse que en estos fenómenos, el amoniaco juega el papel de una hidrobase análoga á los bidrácidos. En efecto, siendo el compuesto Az^2H^4 considerado como un compuesto análogo al cianógeno, se esplican todos los hechos relativos al oxamido, y otros muchos que examinaremos mas adelante con el mayor cuidado en este volúmen.

El oxamido será bajo este punto de vista, un compuesto análogo á los cianuros ó á los cloruros.

Pero sea como quiera, el oxamido es un tipo al cual referiremos muchos cuerpos análogos, y que nos guiará en la discusion de un gran número de fenómenos relativos á las materias azotadas.

Estudiando el eter oxálico, se advertirá que este cuerpo se convierte enteramente en oxamido, bajo la influencia del amoniaco, lo cual suministra un medio facil y cómodo para obtener esta sustancia.

ACIDO MELICO.

KLAPROTH, *Memorias.* tom. II, pag. 274.
VAUQUELIN, *An. de química*, tom. XXXVI, pag. 203.
WOHLER, *An. poggen dorf*, tom. VII, pag. 325.
WOHLER Y LIEBIG, *An. de química y de física*, tom. XLIII, pag. 200.

2989. El ácido mélico hace parte de un mineral que se encuentra cristalizado en obtaedros regulares, en algunas lignitas en Thurinje y en Suiza. Tiene el color de miel amarilla, y por esto ha recibido el nombre de melita. Este ácido se encuentra en el estado de combinacion con la alumina.

Para estraer el ácido, se pulveriza la melita y se la trata en caliente por el carbonato de amoniaco ó de potasa. Por este medio se produce un melato alcalino; se desprende ácido carbónico, y se precipita alumina. El melato alcalino sirve para producir al melato de plomo insoluble haciéndole obrar sobre el acetato de plomo y el melato de plomo diluido en agua, se descompone por una corriente de gas hidrógeno sulfurado que deja en libertad al ácido mélico.

Este ácido tiene un sabor muy agrio que se presenta desde luego un poco dulce, y despues amargo. Es muy soluble en el agua y en el alcohol, y cristaliza en agujas blancas; goza de una gran estabilidad, y no puede ser atacado por los ácidos nítrico y sulfúrico concentrados é hirviendo. Se altera por la ebullicion con el alcohol anhidro, y origina en este caso otro nuevo ácido.

No contiene ninguna cantidad de hidrógeno y está formado de

8 at. carbono	= 306,04	ó bien	50,48
3 at. oxígeno	= 300,09		49,52
1 at. ácido seco	= 606,04		100,00

El ácido cristalizado contiene:

1 at. ácido mélico	606,04	ó bien	84,34
2 at. de agua. . .	= 112,48		15,56
1 at. ácido cristalizado	= 718,52		100,00

2990. *Melatos.* El ácido mélico exige para su saturacion una proporcion de óxido que contiene una cantidad de oxígeno igual á la tercera parte del que entra en su composicion; forma mas sales insolubles que el ácido oxálico; esto se podría prever, porque de dos cuerpos análogos, aquel cuyo peso atómico es mayor, goza ordinariamente de la propiedad de formar unos compuestos menos solubles.

El melato de potasa en disolucion concentrada, produce por la adicion de un ácido, un precipitado de melato ácido, mientras que todos los melatos insolubles en el agua, se pueden disolver por la adicion de un ácido susceptible de disolver á la base del melato.

El melato de amoniaco suministra por la destilacion unos cristales verdes que pueden ser de melámido.

Melato de alumina. La melita es trasparente, tierna y quebradiza. Adquiere un color blanco cuando se la calcina á la temperatura en que hierve el ácido sulfúrico concentrado. cuando se la hace hervir con el agua en el estado de polvo fino, se descompone en alumina que se precipita, y en una

sal muy ácida que se disuelve. Los ácidos la potasa y la sosa la disuelven completamente. Está compuesta de:

3 at. ácido mélico	= 1818,12	ó bien	40,52
1 at. alumina. .	= 643,33		14,33
36 at. agua. . .	= 2024,64		45,15
	4486,09		100,00

Se encuentran ademas algunas señales de resina que le comunican color.

El precipitado que produce el melato de amoniaco en una disolucion de alumbre, es una sal doble de la cual cien partes contienen cuarenta y ocho de agua, y 9,5 de alumina.

Acido croconico (1).

2991. El ácido crocónico es como los dos precedentes, un compuesto de carbono y de oxígeno solamente. Estos elementos se encuentran combinados en las relaciones siguientes:

10 at. carbono. . . .	= 382,60	ó bien	48,86
4 at. oxígeno. . . .	= 400,00		51,14
1 at. ácido crocónico seco.	= 782,60		100,00

(1) M. Liebig ha hecho recientemente algunos esperimentos sobre la produccion del ácido crocónico.

Calentando el potasio en el óxido de carbono queda absorvido este gas; el potasio enverdece, y despues se convierte en un producto negro.

Este compuesto es soluble en el agua con desprendimiento de un gas hidrógeno carburado. El licor que resulta es alcalino. Por la evaporacion suministra primero cronato de potasa y despues oxálato neutro de potasa.

Facil es segun esto, el esplicar la produccion de este ácido singular en la preparacion del potasio. (*an. de quim. y de fis.*, tom. 56, pag. 624).

Se ignora si los cristales de ácido crocómico estan hidratados. Las circunstancias en que se produce, su preparacion y sus principales propiedades se han indicado ya en la nota de la p. 292 del tom. 3.° La materia obscura que se deposita en el aparato en que se prepara elpotasio, por la calcinacion de una mezcla de carbonato de potasa y de carbon, y por la cual se obtiene el croconato de potasa, debe ser en su mayor parte el resultado de la descomposicion del óxido de carbono verificada por el potasio, cuando la temperatura solo está poco elevada. Se debe pues, cuando se prepara el potasio buscar el medio de condensarle lo mas prontamente posible en el recipiente que se le destina. El agua hace esperimentar á la materia oscura de que se trata unos cambios de naturaleza, que se manifiestan por cambios de color, y tal vez solo bajo la influencia del agua es como toma origen el croconato de potasa. Mas sea ello como quiera, la disolucion produce desde luego, por una evaporacion espontánea, cristales de croconato de potasa, y despues cristales de bicarbonato y de oxálato de la misma base. El ácido crocónico puede soportar sin alterarse una temperatura de 100°, pero se descompone por un calor superior, dejando un residuo de carbon. El cloro y el ácido nítrico le destruyen, produciendo otro ácido que no se ha estudiado todavia.

2992. *Croconatos.* Estas sales estan coloreadas en amarillo ó en amarillo rojizo mas ó menos subido. Las de cal y las de barita son de un amarillo pálido y casi insolubles; las de protóxido y peróxido de hierro, las de protóxido de estaño, de plomo, de cobre, de antimonio, y las de protóxido y de peróxido de mercurio son poco solubles ó insolubles. Las sales de magnesia, de alumina, de protóxido de manganeso, de zinc, de cobalto, de niquel, y de cromo, no producen preci-

pitado con el croconato de potasa. El croconato de plomo solo se descompone imperfectamente por el ácido sulfúrico.

El croconato de potasa mezclado con una disolucion de nitrato de plata, produce un croconato doble de plata y de potasa muy poco soluble.

Croconato de potasa. Esta sal es mucho mas soluble en caliente que en frio, no se disuelve en el alcohol puro; cristaliza en agujas de un color de naranja hermoso é intenso. Una pequeña cantidad de sal es suficiente para colorar de un modo muy sensible cantidades enormes de agua. En general, los croconatos tienen unas tintas bastante agradables y algunos de ellos tal vez hallarán algun dia un empleo directo como colores. El sabor del croconato de potasa es acre, y aun podria decirse que ácido aun cuando es alcalino. El croconato de potasa se descompone por el ácido sulfúrico. El ácido nítrico y el cloro le destruyen; se eflorece por medio de un calor suave; una temperatura mas elevada pero inferior al grado rojo, le trasforma en carbonato de potasa, carbon, ácido carbónico y óxido de carbono, produciéndose una inicion en la masa. El croconato de potasa neutro eflorecido, está formado de:

1 at. ácido crocónico	=	782,60 ó bien	57,09
1 at. potasa. . .	=	589,91	42,91
		1372,51	100,00

Y el croconato cristalizado de:

1 at. croconato seco	=	1372,51 ó bien	85,89
4 at. agua. . .	=	224,96	14,11
		1597,47	100,00

MARGRAT, *Quím. Schriftem,* 1761 I. 340.
ARVIDRON Y OERHN, *Disertacion* del ácido fórmico, 1777.
SELENGEHLEN, *An. de quím. y de fis.*, tom. IV, pág. 109.
DOEBERCINER, *An. de quím. y de fis.*, tom. XX, pág. 329, y tom. III, pág. 105.
LIRANUE, *Diario de farmacia*, tom. VIII, pág. 552.
PELOUZE, *An. de quím. y de fis.*, tom. XLVIII, pág. 395.
GEIGER, *An. de quím. y de fis.*, tom. XLIX, pág. 286.

2993. Este compuesto se ha encontrado desde luego en las hormigas rojas. Cuando se hace marchar á estos insertos sobre el papel de tornasol, dejan sus patas una señal roja, producida por una mezcla de ácido fórmico y de ácido málico.

El ácido fórmico se puede estraer de las hormigas destilando estos insectos con un peso de agua doble del suyo. El ácido pasa al recipiente ; se le satura por el carbonato de potasa y se destila la sal con el ácido sulfúrico dilatado.

En la actualidad no hay necesidad de destilar las hormigas para obtener el ácido fórmico, y despues de las bellas observaciones de M. Doebereiner hay medios mas cómodos para prepararle.

El ácido fórmico es una de las materias vejetales mas oxigenadas, y se concibe que la accion del oxígeno sobre los compuestos de naturaleza vejetal, podrá originar este ácido en circunstancias favorables. Esto es efectivamente lo que se verifica. Asi el oxígeno naciente, que se desprende bajo la influencia del ácido sulfúrico por un peróxido singular, ó un ácido metálico, convierte en ácido fórmico al ácido cítrico

y al tártrico, al azucar, al leñoso, al almidon, al alcohol dilatado, y á otra multitud de materias orgánicas, y sobre todo de sustancias vejetales solubles. No hay necesidad de que la mezcla de ácido sulfúrico y de peróxido predominen mucho, porque en este caso se quemaria el mismo ácido fórmico.

Mas adelante observaremos, que tratando al cloral por una disolucion de potasa ó de sosa, produce formiato de estas bases.

El ácido hidrociánico puede tambien por otra clase de reaccion, con el auxilio del agua, formar ácido fórmico. Obrando un ácido poderoso sobre cuatro átomos de ácido hidrociánico y seis átomos de agua, produce cuatro átomos de amoniaco, que se combinan con el ácido y una proporcion de ácido fórmico seco. Por una reaccion semejante, el cianuro de potasio en disolucion concentrada se trasforma por la ebullicion en formiato de potasa y en amoniaco.

El ácido fórmico se prepara ordinariamente por medio del peróxido de manganeso y del ácido tártrico. Para dos partes de este ácido, se emplean cinco de peróxido y otro tanto de ácido sulfúrico, que se dilata en dos ó tres veces su peso de agua. Se calienta el todo suavemente en una gran retorta; al momento se manifiesta un vivo desprendimiento de ácido carbónico, y tan luego como este ha cesado se verifica la destilacion. En el recipiente se condensa una mezcla de agua y de ácido fórmico; se separa el ácido del agua, formando con ella un formiato, que se deseca y destila con el ácido sulfúrico.

El ácido fórmico, preparado por medio del almidon ó de la goma, tiene un olor desagradable que proviene de una materia oleaginosa particular. Esta materia se separa de él facilmente, saturando el ácido por la cal, haciendo hervir el formiato, y descomponiéndole en seguida por un ácido.

M. Dœbereiner indica el medio siguiente como el mas económico. Se disuelve una parte de azucar en dos partes de agua; este licor se introduce en un alambique con tres partes de peróxido de manganeso, y se le calienta á 60°. En seguida se añaden poco á poco tres partes de ácido sulfúrico ordinario dilatado en tres partes de agua, teniendo cuidado de remover la mezcla á medida que se hace esta adicion. Luego que se ha añadido el primer tercio del ácido, se produce una viva efervescencia, debida al desprendimiento de ácido carbónico; por esto es necesario que la capacidad del vaso sea quince veces mayor que el volúmen de la mezcla. Para evitar toda pérdida de ácido fórmico, se añade el capitel y se aguarda á que la efervescencia haya cesado; entonces se añade lo restante del ácido sulfúrico, y se destila casi hasta sequedad.

El licor obtenido contiene ácido fórmico, un licor espirituoso y agua. El resíduo se compone de sulfato de protóxido, de manganeso y de ácido oxalídrico. Una libra de azucar suministra bastante ácido para saturar cinco ó seis onzas de creta. Destilando el licor saturado, se obtiene el licor espirituoso que acompaña al ácido fórmico.

Para obtener el ácido fórmico puro, es necesario saturar el ácido por el carbonato de sosa, evaporar el licor hasta sequedad, y destilar siete partes de formiato de sosa seco, con diez partes de ácido sulfúrico concentrado y cuatro partes de agua.

Entre todas las materias vejetales, la que suministra mayor cantidad de ácido fórmico es la salicina, por un tratamiento semejante.

El ácido fórmico tiene un olor picante algo agrio, semejante al que presentan las hormigas cuando se las estruja entre los dedos. Este ácido retiene agua en combinacion, que

no se le puede separar hasta despues de haberle unido á las bases, como se verifica con el ácido oxálico. En este estado es líquido, incoloro, y tiene un sabor muy fuerte. Hierve á una temperatura algo superior á la del agua, sin descomponerse por esto. Su densidad es 1,1168, segun Gehlen. El ácido fórmico reduce, por la simple ebullicion, á los nitratos de plata y de mercurio, desprendiéndose ácido carbónico. Los ácidos oxigerantes convierten al ácido fórmico en agua y en ácido carbónico. El ácido sulfúrico le descompone con desprendimiento de óxido de carbono puro, y solo retiene agua.

Calentándole con una disolucion de sublimado corrosivo, pasa al estado de calomel, sobre el cual no tiene accion, ni obra ya sobre el cloruro de plata.

El ácido fórmico descompone los acetatos, y en particular el acetato de plomo; de suerte que si se añade á una disolucion de acetato de plomo un poco de ácido fórmico, se forman inmediatamente unos cristales de formiato de plomo en agujas brillantes agrupadas en forma de estrellas que el alcohol no puede disolver, lo cual permite el separar de ellas el esceso de acetato de plomo.

Estas diversas reacciones son tan claras, que el ácido fórmico es entre todos los ácidos el mas facil de reconocer.

El ácido fórmico ha sido por mucho tiempo considerado como ácido acético modificado por la presencia de un aceite odorífico. La determinacion de su número proporcional, que se ha encontrado mucho mas inferior á la de este último, ha rectificado este error. La composicion del ácido fórmico concentrado, y la del ácido tal cual se encuentra en los formiatos secos, pueden fijarse por los resultados de la accion del ácido sulfúrico, y según su número proporcional. Este ácido está formado de:

4 at. carbono. . . .	= 153,04	ó bien	32,85	100
3 at. oxígeno. . . .	= 300,00		64,47	
2 at. hidrógeno. . . .	= 12,48		2,68	
1 at. ácido anhidro. . .	= 465,52	ó bien	80,54	100
2 at. agua.	= 112,48		19,46	
1 at. ácido fórmico concent.	= 578,00			

La tabla siguiente indica la relacion entre la densidad y la riqueza del ácido fórmico dilatado en agua, segun Gehlen:

	Acido real para 100.	Densidad.
Acido concentrado.	80	1,1168
	40	1,1060
	20	1,1030

Richter aprecia en mayor grado la densidad del ácido concentrado ó débil, pero los números precedentes parecen mas exactos.

2994. *Formiatos.* Todos los formiatos son solubles en el agua, y susceptibles de descomponerse por el fuego en productos que todavía no han sido estudiados. Los formiatos reducen á las sales de plata y de mercurio; se descomponen por el ácido sulfúrico, exhalando un olor semejante al de las hormigas, que es debido al ácido que queda libre. La accion del ácido sulfúrico caliente puede servir para caracterizarle, porque hasta el presente los formiatos son los únicos susceptibles de producir ácido carbónico puro, bajo la influencia de este agente.

El ácido de un formiato neutro contiene tres veces tanto

oxígeno como se encuentra en el óxido: tambien hay formiatos que tienen esceso de base.

Hé aquí la tabla de la composicion de los formiatos que han sido analizados:

	Base.	Acido.	Agua.
Formiato de potasa. . .	55,9	44,1	»
Id. de sosa.	45,8	54,2	»
— de creta.	36,3	42,9	20,8
— de barita.	67,4	32,6	»
— de magnesia. . . .	35,1	64,9	»
— de zinc.	42,2	38,9	18,9
— de cadmio.	53,8	31,1	15,2
— de plomo.	75,2	24,8	»
— de cobre.	35,4	32,7	31,9

Los formiatos de potasa, de sosa y alumina son estremadamente solubles. El de plomo no se disuelve sino en treinta y seis veces su peso de agua. No retiene agua en su composicion. El formiato de cobre es muy á propósito para preparar el ácido fórmico. A este se le puede descomponer por medio del ácido sulfúrico. Cristaliza en hermosos prismas hexaedros de un color verde azulado, se disuelve en ocho veces y media su peso de agua, y eflorecen espuestos al aire. Sometidos á la accion del fuego, se funden y no se descomponen sino por una temperatura muy elevada, dejando por residuo cobre metálico. El formiato de plata es muy poco estable; pero, sin embargo, se le puede obtener disolviendo el óxido de plata en el ácido fórmico, por medio de una temperatura suave. Sus cristales son romboidales y muy solubles en el agua.

Es muy probable que los formiatos de barita y los de potasa, sometidos á la destilacion, den un producto análogo á la acetona, que tendrá por composicion $C^2 H^2 O$, quedando la base en el estado de carbonato. Este producto sería muy curioso de estudiar, porque es isomérico con el ácido acético hidratado.

El formiato de amoniaco presenta una composicion muy notable. En efecto, esta sal contiene $C^4 H^2 O^3 + Az^2 H^6$, que pueden representar agua $H^6 O_3$, y ácido hidroclórico $C^4 Az^2$ y H^2. La simple destilacion á 200° es suficiente para verificar esta conversion, como lo ha manifestado M. Dœbereiner. Se sabe por otra parte que el ácido hidrociánico cambia en ácido fórmico y en amoniaco, bajo la influencia del agua, de las bases y de los ácidos, como lo han probado los Sres. Pelouze y Geiger.

Acido Acetico.

Lassone, *Mem. de la acad.*, 1773, pag. 60.
Bertholet, *Mèm. de la acad.*, 1783, pag. 403.
Adel, *An. de quim.*, tom. XXVII, pag. 299.
Proust, *An. de quim.*, tom. XXXII, pag. 26.
Dabit, *An. de quim.*, tom. XXXVIII, pag. 66.
Darracg, *An. de quim.*, tom. XLI, pag. 17.
Proust, *Diario de fis.*, tom. LVI, pag. 210.
Derosne, *An. de quim.*, tom. LXIII, pag. 267.
Chenevix, *An. de quim.*, tom. LXIX, pag. 5.
Mllerat, *An. de quim.*, tom. LXVIII, pag. 88.
Berzelius, *An. de quim.*, tom. XCIV, pag. 301.
Dumas, *Bull. philom.*, 1825, pag. 7.

Garot, *Diario de farm.*, tom. XII, pag. 453.
Sebille, Auger, *Bull. de Angers*, tom. I, pag. 129.

2995. El ácido acético es sin contradiccion el que ofrece mas intereses entre todos los ácidos vejetales. Con efecto, este ácido es aquel cuya importancia industrial es la mayor que la naturaleza nos ofrece con mayor frecuencia, y que se produce de la manera mas general en los diversos tratamientos que se hacen sufrir á las materias orgánicas.

El ácido acético anhidro no se ha podido jamás obtener aislado. Privado de toda el agua que se le puede separar, es sólido hasta los 17° sobre 0, y este es su punto de fusion; entra en ebullicion á 120°. Su olor es particular, ácido, sofocante; pero si se encuentra dilatado en mucha cantidad de aire, es agradable, y casi tan corrosivo como el ácido sulfúrico concentrado. Enrojece la tintúra del tornasol de una manera enérgica; atrae los vapores acuosos del aire, y se disuelve en el agua en todas proporciones, como asimismo en el alcohol. Tiene la singular propiedad de aumentar de densidad cuando se le añade agua hasta cierto límite, pasado el cual disminuye su peso específico. Cuando se halla al máximun de concentracion, pesa específicamente 1,063, y su máximun de peso específico es 1,079.

La tabla siguiente, debida á Mollerat, representa las variaciones de densidad que la adicion de agua en diversas proporciones hace esperimentar al ácido acético:

Densidad.	Cantidad de agua para 100 de ácido concentrado.	Densidad.	Cantidad de agua para 100 de ácido concentrado.
1,0630	0,0	1,0742	55,0
1,0742	10,0	1,0728	66,5
1,0770	22,5	1,0658	97,5
1,0791	32,5	1,0637	108,5
1,0763	43,0	1,0630	112,2

El ácido acético, sometido á la accion del fuego, se destila sin alterarse. Un calor rojo solo descompone una pequeña cantidad de este ácido. Su destruccion por el fuego se verifica, por el contrario, facilmente, haciendo pasar su vapor al través de un tubo lleno de carbon enrojecido. Entonces se forma ácido carbónico, agua, gas óxido de carbono é hidrógeno carbonado.

El ácido acético frio no es inflamable; pero cuando se le hace hervir puede encenderse su vapor y arder al contacto del aire con una llama azul. Los ácidos oxigerantes solo le atacan con mucha dificultad, y auxiliados por el calor. El ácido acético cristalizable, colocado en un frasco lleno de cloro puesto al abrigo de la luz solar directa y á una temperatura un poco baja, no reacciona sensiblemente sobre este gas; pero si espone el frasco á los rayos del sol, no tarda en producirse una accion muy pronunciada, sobre todo si esta operacion se hace en estío. Calentándose el ácido poco á poco, esparce vapores, y de los dos cuerpos puestos en contacto resultan los productos variables segun las proporciones. Si hay un ligero esceso de ácido acético, se forma gas hidro-

clórico en abundancia, ácido cloxicarbónico, ácido carbónico, cierta cantidad de ácido oxálico, y un cuerpo particular, cuyos cristales romboidales guarnecen, con los del ácido oxálico, las paredes del vaso en que se opera la reaccion. Esta materia tiene tal composicion, que se la puede comparar al cloral hidratado, del cual posee las propiedades principales.

El ácido acético concentrado se puede descomponer por los metales de la primera seccion. El ácido dilatado produce acetatos con los metales de la tercera seccion; en estas reacciones el agua se descompone y su hidrógeno queda en libertad. Por último, el concurso del aire ó del oxígeno es indispensable para determinar la oxidacion de los metales de las secciones inferiores, que se ponen en contacto con el ácido acético. Algunos metales de la cuarta seccion pasan facilmente al estado de acetatos bajo esta doble influencia.

Este ácido forma sales neutras muy bien determinadas, en las cuales el ácido contiene tres veces mas oxígeno que la base. Los peróxidos singulares le trasforman en parte, en agua y ácido carbónico, y pasan á un estado inferior de oxidacion, bajo el cual se combinan con la parte de ácido que ha quedado intacto. Este ácido no produce ácido fórmico mezclándole con el ácido sulfúrico y el peróxido de manganeso.

2996. El ácido acético disuelve cierto número de sustancias vejetales y animales, tales como el alcanfor, las resinas, la fibrina y la albunia.

Su composicion está espresada por las cantidades siguientes:

8 at. carbono.	= 306,08 ó bien	47,54	100,00
6 at. hidrógeno. . . .	= 37,44	5,82	
3 at. oxígeno.	= 300,00	46,64	
1 at. ác. acético anhidro.	= 643,52	85,11	100,00
2 at. agua.	= 112,48	14,89	
Acido acético concentrado.	= 756,00		

El ácido acético cuya densidad es 1,08, está formado de

1 at. ácido acético anhidro.	= 643,52 ó bien	65,59
6 at. agua.	= 337,44	34,41
	980,96	100,00

En muchos esperimentos relativos á la densidad del vapor del ácido acético cristalizable é hirviendo á 120°, he hallado siempre que era igual á 2,7 ó 2,8, lo cual solo puede esplicarse considerándole de la manera siguiente. En general, un átomo de un ácido hidratado produce cuatro volúmenes de vapor, y si cada volúmen se combina con otro de vapor acuoso, se volverá á encontrar en el número indicado anteriormente. En efecto, se tienen

8 volúm. carbono. .=3,3728
8 volúm. hidrógeno.=0,5504
4 volúm. oxígeno. .=4,4104

$$\frac{8,3336}{4} = 2,08 \text{ vapor de ác. hidratado.}$$

1 volúmen agua. . . 0,62

2,70 vapor de ác. sobre-hid.

Parece que hirviendo el ácido acético, vuelve á tomar el estado que corresponde á su máximun de densidad. Aquí se presenta una cuestion que examinar.

La composicion del ácido acético concentrado se puede representar por volúmenes iguales de hidrógeno y de óxido de carbono. Esta indicacion esplica muy bien la grande estabilidad del ácido acético : el hidrógeno y el óxido de carbono no pueden reaccionar uno sobre otro, puesto que ninguna accion se verifica entre estos dos gases cuando se encuentran libres.

2997. El ácido acético existe en la sabia de la mayor parte de las plantas, y tal vez en diversos líquidos que dependen de la economía animal ; pero jamás se encuentra en grandes proporciones. Este ácido se forma en diversas descomposiciones de materias orgánicas. Los licores que han sufrido la fermentacion alcohólica pasan al estado de ácidos por otro género de fermentacion que exige el concurso del aire, y entonces es cuando se produce el ácido acético. A este ácido es debida la acided del vinagre. El ácido acético es tambien un producto de la putrefaccion de las sustancias vejetales y animales. La accion de los álcalis en disolucion, á una temperatura elevada, convierte en ácidos acético y oxálico algunos ácidos vejetales. Por último, la mayor parte de los cuerpos de naturaleza orgánica, producen al ácido acético cuando se les somete á la destilacion. Por este medio, y por la fermentacion de los licores alcohólicos, se produce el ácido acético que se consume para las necesidades de las artes y de la economía doméstica.

Para privar al ácido acético de las materias estrañas con que se halla mezclado, es necesario combinarle con una base, y descomponer en seguida la sal purificada. Sin embargo, por

la simple destilacion del vinagre se puede obtener el ácido acético debil. Es necesario detener la operacion luego que el residuo ha tomado la consistencia de las heces del vino. Componiendo el condensador de muchos vasos, en los cuales los vapores se refrigeren á las temperaturas de 100°, 50° y 15°, se obtiene ácido acético á diversos estados de concentracion; pero el vinagre destilado retiene siempre materias orgánicas, y muchas veces amoniaco.

El vinagre radical, es decir, el ácido acético que se prepara destilando el acetato de cobre, está mas concentrado y mas puro. Este contiene, sin embargo, agua que se hallaba en la sal, y un poco de espíritu piroacético ó *acetona*. Se obtendria el ácido mas puro, destilando los acetatos de mercurio y de plata que no contienen agua de cristalizacion ni producen acetona.

La accion del hidrógeno sulfurado sobre estos mismos acetatos, es mejor sobre el acetato de plomo eflorecido, y ofrece tambien un medio de obtener el ácido acético concentrado. En fin, se le puede obtener destilando una mezcla de ácido sulfúrico y de acetato de plomo eflorecido, ó de acetato de sosa seco; cuando se emplea el acetato de plomo, el producto que se obtiene contiene siempre ácido sulfuroso: este se espulsa por medio del peróxido de plomo ó del peróxido de manganeso, que trasforma al ácido sulfuroso en ácido sulfúrico, que pasa al estado de sulfato de plomo ó de manganeso.

Para concentrar al ácido acético, podria emplearse tal vez la máquina neumática, colocando en ella ácido sulfúrico concentrado. Por lo regular se aprovecha la propiedad que tiene el ácido acético dilatado, de separarse de la congelacion en dos partes: de las cuales la una que es líquida contiene

menos cantidad de ácido, y la otra que es sólida está fuertemente cargada de él. Este efecto que produce la helada, siempre que la cantidad de agua no es demasiado grande, y que podria aplicarse al vinagre ordinario, con tal que fuera fuerte, ofrece el medio de hacer pasar el ácido á un estado de concentracion casi absoluta?

El ácido acético se obtiene en grande por dos procedimientos diferentes. El uno está fundado en la accion que ejerce el calor sobre la leña: el otro en la acidificacion que esperimentan espontáneamente la mayor parte de los licores alcohólicos por el contacto del aire, de donde resulta su conversion en vinagre. El ácido del vinagre, considerado por Berthollet como algo diferente del ácido acético, habia recibido el nombre de ácido *acetoso*. El ácido que se obtiene por la destilacion de la leña ha sido llamado, á causa de su origen, ácido *piroleñoso*, y conserva esta denominacion hasta que se le desembaraza de las materias breosas que le acompañan en el momento de su produccion.

Nos hemos limitado á indicar aquí de una manera general, los procedimientos que rara vez se emplean en la actualidad, ó que son de tal naturaleza que se pueden emplear mas adelante; pero debemos por el contrario, examinar detalladamente el método por el cual se prepara actualmente todo el ácido concentrado que se espende en el comercio.

2998. El acetato de sosa puro se obtiene por medio de dos ó tres cristalizaciones, y se le deseca en una bacia de fundicion, teniendo mucho cuidado que no empiece á fundirse. Se le pulveriza, se le calienta de nuevo en la bacia, removiéndole sin cesar con una cuchara de hierro, y por último se le pasa por un tamiz de cerda. En una retorta tubulada se introducen tres kilógramas (6,54 libras) de acetato en polvo.

La retorta está provista de una alargadera y de un recipiente de tres puntas que permite el dividir los productos y que suministra el medió de recoger aparte los mas ricos.

Por otra parte se prepara el ácido sulfúrico conveniente, haciendo hervir el ácido del comercio, para privarle del ácido nitroso ó del agua que pueda contener, se toman 9,7 kilógramas (21,146 libras) de ácido sulfúrico preparado de esta manera y que se halle á cerca de 50° sobre 0°. Este ácido se introduce en la retorta y se cierra la tubuladura con un tapon de vidrio. Inmediatamente se produce una reaccion bastante viva, la masa se calienta, y mientras que el ácido sulfúrico se apodera de la sosa, el ácido acético que se encuentra en libertad se destila en parte; pero cuando ha pasado al recipiente una octava parte de este ácido, se detiene la destilacion si no se calienta la mezcla. Desde luego se pone un poco de fuego debajo de la retortà, y en general se arregla la temperatura de manera qne no se produzcan sobresaltos en la mezcla. A pesar de estas precauciones, pasa siempre un poco de ácido sulfúrico y un poco de sulfato de sosa. La operacion queda terminada cuando toda la masa se encuentra fundida. Entonces se retira la retorta, se calienta fuertemente su cuello, y se vácia el sulfato ácido de sosa en un barreño seco y caliente.

Los primeros productos de la destilacion son los mas débiles.

Como ha pasado ácido sulfúrico y sulfato de sosa, es necesario rectificar el producto sobre un pequeño esceso de acetato de sosa anhidro. Los productos de esta segunda destilacion se dividen con cuidado, y se obtienen generalmente dos kilógramas (4,36 libras) de ácido rectificado. La cantidad de acetato de sosa que se emplea, solo habrá debido sumi-

nistrar 1,860 de ácido concentrado, lo que demuestra que el ácido se ha apoderado de 0,140 de agua, y aun mas, porque sin duda se han verificado algunas pérdidas en las dos destilaciones. Asi, por término medio, el ácido contiene 20 por 100 de agua.

Para obtener el ácido mas concentrado, es necesario separar el primer tercio del producto de la rectificacion ; esta es la parte mas debil. Lo restante está mas concentrado y es bastante homogéneo; se le somete á la congelacion, despues se escurre con cuidado, y suministra un producto casi puro; haciéndole pasar al estado líquido congelándole y escurriéndole de nuevo, se obtiene el ácido á su masimun de concentracion.

No es facil indicar de una manera exacta los caractéres de este ácido, porque hay grandes variaciones sobre este punto. Yo no le he obtenido jamas mas allá de los 17° para el punto de fusion y de 120 ó 120°,5 para el punto de ebullicion. En general, estos dos puntos se colocan mas bajos. M. Sebille Auger indica 22° para el primero y 119° para el segundo.

Entre las propiedades del ácido acético hay una que debemos mencionar aqui, porque es de mucha importancia para el trabajo en grande de la fabricacion del ácido que se estrae de la leña. Conteniendo el ácido acético mas de 20 por 100 de agua de cristalizacion, cede parte de su agua al sulfato de sosa anhidro que siendo insoluble en el ácido acético cristaliza entonces bajo la forma ordinaria El ácido acético que contiene menos de 20 por 100 de agua roba por el contrario, el agua al sulfato cristalizado, y le convierte en sulfato anhidro.

2999. No concluiré la historia general de este ácido, sin llamar la atencion del lector sobre algunos hechos cuya naturaleza exije nuevas aclaraciones.

Habiendo observado algunos químicos la produccion del amoniaco en la destilacion de los acetatos, concluian diciendo que el ácido acético contenia azoe. El hecho es que los acetatos puros no suministran amoniaco, y que el ácido acético puro no contiene azoe, como se puede probar por la esperiencia; pero no sucede lo mismo con los acetatos ó con el ácido acético impuros. En el que resulta de la acidificacion de las materias alcohólicas, se encuentran siempre unos productos azoados, ya sea porque las sustancias azoadas existentes en los vinos pasen con el vinagre á la destilacion, ya sea que estas materias hayan originado acetato de amoniaco, por causa de una alteracion ocasionada por el mismo ácido; ó ya sea, en fin, porque el alcohol, que debe perder mucho hidrógeno para convertirse en ácido acético, haya cedido realmente un poco de su hidrógeno al azoe del aire, y por este medio haya resultado amoniaco. El producto líquido de la destilacion de la leña contiene tambien mucho amoniaco que pasa á la destilacion cuando se le vuelve á destilar, y que se concentra aun en los primeros productos.

No es por lo tanto admirable que ciertos acetatos puedan suministrar entre los productos volátiles, al tiempo de la destilacion, cierta cantidad de amoniaco, y algunas señales de cianuro en el residuo de la destilacion; pero yo considero como cierto que los acetatos fabricados con un ácido bien rectificado no dan unos productos semejantes.

Los químicos modernos que ven cada dia las observaciones antiguas, y que han sido desdeñadas por tanto tiempo volver á tomar el lugar que las corresponde en la ciencia, no podrán menos de preguntarse al estudiarlas de cerca, si el ácido acetoso admitido por Berthallet, deberá tener la misma suerte.

Al manifestar la opinion sobre este punto, es necesario hacerlo con alguna reserva; sin embargo, no creo que el ácido acetoso tenga una existencia real; por lo menos los hechos que se refieren distan mucho de probarlo.

Este ácido tendrá en efecto un sabor particular, una capacidad de suturacion menor con la misma densidad, y la propiedad de ser desalojado de sus combinaciones por el ácido acético. Se comprende que debe ser asi con respecto á un vinagre cargado de acetato de amoniaco. El sabor especial, y la capacidad mas debil se esplican facilmente en esta suposicion; y ademas, cuando este vinagre haya estado saturado por la potasa y se destile con el ácido acético puro, el producto vólatil contendrá acetato de amoniaco, y reproducirá de esta manera todos los caracteres que se le atribuyen al ácido acetoso.

Sin embargo, el ácido acético en sus diversas variedades nos ofrece unos fenómenos que exijen nuevas investigaciones. A mi juicio por ejemplo, es evidente que ciertas variedades reducen al míminum al óxido rojo de mercurio, en mayor abundancia y con mayor facilidad que otras. Yo he tenido ácido acético, que puesto en contacto por medio del calor con el precipitado rojo, no daba por decirlo asi sino acetato de protóxido. El vinagre radical y el ácido cristalizable por el contrario, solo producen algunas señales de este, y suministran mucho acetato de deutóxido. Al tratar del espíritu de leña tendré tal vez ocasion de volver sobre este punto que estoy muy lejos de analizar en la discusion de los ácidos acetoso y acético, y que me parece que solamente indica la presencia de alguna materia estraña indeterminada, en ciertas variedades de ácido acético que se producen en estos laboratorios.

Ademas un observador cuya exactitud es bien conocida, Pelletier, padre, ha tenido la ocasion de afirmar un hecho que P. Boullay no ha podido reproducir jamás en los ensayos que ha ejecutado en mi laboratorio, operando en grande y con todas las variedades de ácido que ha podido preparar ó proporcionarse.

Habiendo Pelletier destilado muchas veces espíritu de vino sobre vinagre radical abandonó el residuo, que estaba muy poco coloreado, á la evaporacion espontánea. Por este medio obtuvo unos cristales en prismas cuadrados con unas pirámides tetraedras. Algunos se presentaban en láminas cuadradas ó romboidales. Este producto, ácido al gusto, poseia ademas un sabor particular. Enrojecia al tornasol: se hinchaba al calentarse; ardia como las sustancias vejetales, y dejaba un carbon esponjoso, ligero y abundante. Combinado con la potasa ó con el carbonato de potasa, á los cuales descomponia con efervescencia, producia una sal neutra, cristalizaba en agujas y era muy soluble: El mismo efecto producia con el amoniaco; con la cal formaba una sal soluble que cristalizaba en forma de copos semejantes á la seda, que se eflorecian al aire.

Sometiendo á la evaporacion el vinagre empleado por Pelletier no habia suministrado ningun fenómeno semejante, es necesario volver á encontrar este producto y entonces se verá si debe atribuirse su produccion á la naturaleza del ácido ó á la del alcohol.

Si lo que acabo de decir prueba á los químicos modernos, que á pesar de las importantes investigaciones de que ha sido objeto el ácido acético, falta todavia estudiar mejor los cuerpos que modifican mejor sus propiedades, y los animo por esto á completar este punto de la ciencia, habré conseguido mi objeto.

3000. *Acetatos* Los acetatos neutros son todos muy solubles en el agua, á escepcion de los de molíbdeno y de túgsteno, que son insolubles en este liquido, y de los de plata y de protóxido de mercurio que no se disuelven sino en pequeña cantidad.

Muchos de ellos son delicuescentes. Para determinar la dosis de ácido acético que contienen estas sales, es necesario ponerle en libertad, por medio del ácido sulfúrico, destilarle y evaluar la cantidad de ácido que ha pasado al recipiente, por la cantidad de base que ha sido necesaria para saturar el licor. Para esto se emplea el carbonato de sosa que se vierte poco á poco, el carbonato de cal ó el de magnesia. Cuando se ha saturado el ácido con la cal, se precipita esta de la disolucion por medio del oxalato de amoniaco, se lava el oxalato de cal y se le calcina para obtener la cal. A esta se le añade un esceso de ácido sulfúrico, se la calcina de nuevo y se determina su cantidad en el estado de sulfato.

Los acetatos neutros contienen en su base la tercera parte de la cantidad de oxígeno que se encuentra en el ácido. No se conoce ningun acetato ácido, á escepcion del acetato ácido de amoniaco; pero hay acetatos básicos á diversos estados de saturacion.

Los acetatos se descomponen por el fuego y suministran unos productos que varian segun el poder de la afinidad que une la base con el ácido. Cuando á los acetatos de la primera seccion se los calcina en vasos cerrados, es necesario una temperatura muy elevada para destruirlos. El ácido se descompone completamente, y el alcalí queda en el estado de carbonato, á menos que la temperatura no sea tal que esta sal no pueda soportarla. Pero aunque transitoria, se verifica siempre la formacion del carbonato, aun en este caso. Entre

este residuo se obtiene gas ácido carbónico, óxido de carbono é hidrógeno carbonado en pequeña cantidad, un poco de agua, algunas señales de un aceite breoso, y en fin, por producto principal *acetona*, es decir, una sustancia particular que se distingue con el nombre de *espíritu piroacético*.

El ácido acético se separa con mucha facilidad, y casi sin alteracion, de los óxidos de la segunda seccion bajo la influencia del calor.

Los acetatos de los metales de la tercera y de la cuarta seccion producen á la vez por la destilacion ácido acético y espíritu piro-acético. El residuo se compone de un poco de carbon, y del metal ó de su óxido, cuando este último es poco reducible. Por esto, los acetatos de cobre, de plomo y de niquel, dejan despues de su descomposicion un resíduo de metal; mientras que el acetato de protóxido de hierro deja un óxido negro, el de manganeso un óxido pardo, y el de zinc un óxido blanco.

En fin, los acetatos de las dos últimas secciones, se convierten por una temperatura poco elevada, en metal, ácido acético y ácido carbónico.

Los acetatos que pueden esperimentar, la fision ígnea cristalizan por el enfriamiento que la sigue, en forma de lentejuelas escamosas, cuya testura ojosa y reflejos brillantes nacarados permiten muchas veces reconocer un acetato.

Cuando los acetatos se encuentran en el estado de disolucion dilatada, esperimentan algunas veces una destrucion espontánea. Este efecto se manifiesta con frecuencia en los acetatos de la primera seccion; la base pasa entonces poco á poco al estado de carbonato, y el licor se cubre de un moho verdoso: este fenómeno exije un examen mas detenido.

Los acetatos son fáciles de caracterizar, en razon del

olor de vinagre que desprenden, bajo la influencia del ácido sulfúrico, por los precipitados blancos, laminosos y nacarados que forman con el nitrato de protóxido de mercurio y con el nitrato de plata, y por último, por la facultad que tiene su ácido de producir sales dobles con la mayor parte de las bases y de volatizarse sin alteracion.

3001. *Acetato de potasa.* Para obtener esta sal perfectamente blanca á la primera operacion, es necesario servirse de materias muy puras. Cuando se emplea el vinagre destilado con la potasa del comercio, que debe elegirse tan blanca cuanto sea posible, es necesario conservar un esceso de ácido en el licor durante todo el tiempo de la evaporacion; sin esta precaucion, la pequeña cantidad de materia vejetal, estraña siempre, que contiene el vinagre destilado, ennegrecerá bajo la influencia de la potasa. Por lo demas es muy fácil remediar este inconveniente, porque se puede decolorar la sal por medio del carbon aminal. La disolucion del acetato de potasa concentrada hasta la consistencia de miel, y evaporada despues lentamente, produce cristales laminosos. Desecando la sal, calentándola hasta el punto de fusion, y dejándola enfriar, se convierte en una masa ojosa á la cual se ha dado el nombre de *tierra foliada* ó de *tierra foliada vejetal.*

Esta sal es estremadamente delicuescente, y esta propiedad llega hasta tal punto, que esponiéndola al contacto del aire, se cubre casi instantáneamente de gotitas. Se disuelve muy bien no solamente en el agua sino tambien en el alcohol; su sabor es muy picante.

Como el acetato de potasa, es una de las sales mas solubles que se conocen, quiero presentar aqui los resultados relativos á su solubilidad, segun Ozanu. Las cuatro observaciones que ha hecho este observador, indican que la solubili-

dad sigue una línea recta, y que su ecuacion será $\times = 676 + 5\,t$; es decir, que 100 partes de agua que disuelven 176 de sal á 0° disolverán á otra temperatura 176, + 5 multiplicadas por el número de grados centígrados que esprese la temperatura.

Sal disuelta por 100 partes de agua.

	Esperimento.	Cálculo.
á 0°.	»	176
2°.	188.	186
13°,9.	229.	245
28°,5.	311.	318
62°	492.	486
100°	»	676

De suerte que al llegar al punto de ebullicion la solubilidad será enorme.

Cuando se hace pasar una corriente de cloro á una disolucion acuosa de acetato de potasa, el gas queda absorvido sin desprendimiento de ácido carbónico, y el licor adquiere la propiedad de colorante en alto grado. Toma el sabor de los cloritos ó de la agua oxiginada, sin producir como ella manchas sobre la lengua, y sin conducirse como este líquido con el óxido de plata. Abandonada al aire produce un desprendimiento de cloro y pierde su virtud decolorante. Sometida á la destilacion, produce ácido acético, un poco de cloro y nada de oxígeno.

El ácido carbónico descompone al acetato de potasa disuelto en el alcohol. Deposita carbonato de potasa, y el licor retiene ácido acético, del cual una parte se emplea para formar el eter acético.

Cuando se calientan ligeramente reunidos el acetato de

potasa y el ácido arsenioso, se desprende hidrógeno carbonado, hidrógeno arsenicado, ácido carbónico, agua, espíritu piro-acético, y un licor oleoso mezclado con arsénico metalico. Este aceite, que purificado por la destilacion con el cloruro de cálcio es incoloro, esparce al aire un humo espeso, exhala un olor horriblemente fétido, y lleva el nombre de *licor humeante de cadet*, del nombre de su inventor: mas adelante estudiaremos esta sustancia.

El acetato de potasa fundido, es una sal anhidra que contiene.

1 at. ácido acético. =	643,52 ó bien	52,25
1 at. potasa. . . =	587,91	47,75
	1231,43	100,00

Esta sal se emplea en medicina como fundente. Existe en un gran número de plantas, cuya incineracion suministra carbonato de potasa.

Acetato de sosa. Esta sal cristaliza con mucha facilidad, y cuando la disolucion contiene un poco de brea, los cristales son muy voluminosos; pero no lo son tanto cuando el licor está puro. Estos cristales, en vez de ser delicuescentes como los de sosa, son por el contrario eflorescentes en un aire seco. El acetato de sosa es soluble en cerca de tres veces su peso de agua fria: lo es mucho mas en el agua caliente. El alcohol le disuelve tambien, pero en menor cantidad.

El acetato de sosa es mucho menos soluble que el de potasa. Si las observaciones siguientes son exactas, la solubilidad aumentará con mucha rapidez partiendo desde 30°:

	Sal disuelta por 100 de agua.
á 6°.	25,6
37°.	41,0
48°.	58,8

El sabor de esta sal es amargo y picante, pero no desagradable. Sometida á la accion del fuego, esperimenta desde luego la fusion acuosa, despues la fusion ignea, y si la temperatura se eleva, se descompone produciendo carbon, carbonato de sosa y espíritu piroacético.

Su composicion es:

1 at. ácido acético. . . .	= 643,52 ó bien	62,20	100
1 at. sosa.	= 390,92	37,80	
Acetato de sosa seco. . .	=1034,44	60,51	100
12 at. agua.	= 674,88	39,49	
Acetato de sosa cristalizado.	= 1709,32		

El acetato de sosa fundido fue llamado por los antiguos *tierra foliada mineral*, por oposicion al acetato de potasa, que llamaban *tierra foliada vegetal*. El acetato de sosa sirve, como ya hemos visto, para obtener el ácido acético cristalizable, y mas adelante veremos cómo se fabrica en grande en las fábricas en que se purifica el ácido piroleñoso. Esta sal, tomada en el estado de impureza, como se encuentra el pirolígnito de sosa sin purificar, sirve para preparar el sodio.

3002. *Acetato de barita.* Esta sal, que puede obtenerse tratando por el ácido acético el sulfuro de bario dilatado en agua, tiene un sabor acre y picante: se disuelve casi en su

peso de agua hirviendo, y en frio es un poco menos soluble. 100 partes de alcohol frio disuelven aproximadamente una parte de esta sal, y 100 partes de alcohol hirviendo disuelven $1\frac{1}{2}$.

Cuando se la hace cristalizar á una temperatura inferior á 15°, retiene, segun Mitscherlich, una cantidad de agua cuyo oxígeno es al de la base como 3 es á 1. Los cristales se asemejan á los de acetato del plomo: son eflorescentes. Cuando cristaliza á una temperatura de 15° lo menos, forma unos prismas que se eflorecen por el contacto del aire sin perder su forma, y cuya agua de cristalizacion contiene tanto oxígeno como la base.

El acetato de barita contiene:

1 at. barita. . . . . =	956,88	62,0	100,0
1 at. ácido acético. . =	643,52	40,0	
	1600,40	93,4	100,0
2 at. agua.	112,48	6,6	
	1712,88		

Sometido el acetato á la destilacion, contiene agua, y suministra:

Carbonato de barita.	72,2
Carbon.	1,2
Acetona.	18,3
Agua.	6,6
Gases carburados.	1,7
	100,0

De suerte que puede decirse, que si la acetona no sufriera ninguna alteracion por el fuego, la conversion en carbonato de barita y acetona sería muy limpia.

El acetato de barita se descompone antes de llegar al color rojo.

Acetato de estronciana. Esta sal es muy soluble en el agua; su disolucion produce á 15° unos cristales en los cuales la base contiene dos veces tanto oxígeno como el agua de cristalizacion. Los cristales que se forman á una temperatura mas baja, contienen una cantidad de agua cuyo oxígeno es cuádruplo del de la base.

Acetato de cal. Este cristaliza en agujas prismáticas, que tienen un brillo semejante al de la seda, y que se eflorecen por el intermedio del calor, perdiendo su agua de cristalizacion. Esta sal es soluble en el agua y en el alcohol. Está formada de :

1 at. ácido acético. . .	= 643,52	ó bien	64,36
1 at. cal.	= 356,03		35,64
Acetato de cal. . . .	= 999,55		100,00

3003. *Acetato de magnesia.* Esta sal es muy amarga, dificil de cristalizar, soluble en el agua y en el alcohol, y ligeramente delicuescente.

Acetato de alúmina. Este tiene unas propiedades que la hacen de un empleo muy apreciable en la fabricacion de telas pintadas. Es incristalizable, muy soluble, higrométrica en alto grado, muy estríctica y muy astringente. Se descompone por un calor poco elevado, y se volatiliza su ácido. Cuando está pura, no se enturbia su disolucion por el calor; pero

cuando el licor contiene alumbre, sulfato de potasa, de sosa, de magnesia ó de amoniaco, nitrato de potasa ó sal marina, la elevacion de temperatura ocasiona un depósito de alúmina. Esta tierra se redisuelve por el enfriamiento. El acetato de alúmina es el mordiente que se emplea por lo regular en la fabricacion de telas pintadas. Su solubilidad permite aplicarle en el estado de disolucion muy cargada; siendo delicuescente, queda al desecarse bajo la forma de pasta, y no puede ofrecer, cristalizando, el inconveniente de destruir los dibujos de las telas. Por último, la facilidad con que pierde su ácido la hace á propósito para ceder á las telas, de la cual estan impregnadas, alúmina ó subsal de alúmina, susceptible de fijar las materias colorantes.

El acetato de alúmina que se destina á los usos de la tintorería, se prepara descomponiendo en frio el alumbre por el acetato de plomo; en este caso se precipita sulfato de plomo, mientras en el licor queda el acetato de alúmina, y el acetato ó el sulfato de la otra base del alumbre, segun ha sido mayor ó menor la cantidad de acetato de plomo que se ha empleado. El acetato de alúmina que se obtiene de esta manera, no está realmente puro; pero la sal con que está mezclado no produce ningun efecto pernicioso sobre los colores que se tratan de fijar. Antes de aplicar el acetato de alúmina sobre las partes de la tela que se quieren teñir, se le espesa con goma, con almidon ó con la tierra de pipas.

Se ha probado el sustituir al acetato de plomo con el acetato de cal, cuyo precio es muy inferior; pero esta sustitucion no siempre es conveniente. Sin embargo, para muchos colores se emplearia este producto, en razon de la dificultad de obtener, por el medio antedicho, el acetato de alúmina exento de sulfato de cal, y por los inconvenientes que

ofrece esta última sal en las operaciones tintóricas.

El acetato de alúmina, suponiéndole anhidro, está compuesto de:

3 at. ácido acético. . .	=	1930,56	ó bien	75,025
1 at. alúmina. . . .	=	642,33		24,975
1 at. acetato de alúmina.	=	2572,89		100,000

3004. *Acetatos de manganeso.* Estos se emplean para mordientes en las telas, y sobre todo para depositar en ellas el óxido de manganeso. Para obtenerlos á propósito para este uso, basta el poner en contacto el acetato de cal con el sulfato de manganeso, que es el residuo de la preparacion del cloro, en grande, que se ha saturado desde luego por medio de la creta, que precipita todo el óxido de hierro.

El acetato de manganeso es soluble en el agua y en el alcohol; cristaliza en forma de tablas de un color rojo amatista, y estos cristales son inalterables por el aire.

El acetato de tritóxido es una sal muy soluble y muy poco estable, de la cual se ha hecho uso en la tintorería para producir un color rojo oscuro.

Acetato de protóxido de hierro. Esta sal es verde en el estado de disolucion en el agua; se trasforma por la cristalizacion en una masa irradiada, que es perfectamente blánca cuando está pura. Para obtenerla en este estado, se descompone por el acetato de plomo el sulfato de protóxido de hierro privado de sulfato de peróxido, y se filtra el licor en una retorta tubulada llena de hidrógeno, que comunica con una probeta llena de este mismo gas. Tambien se puede obtener el acetato de protóxido, abandonando á sí misma una mezcla

de ácido acético y de torneaduras de hierro, sin el contacto del aire, ó vertiendo ácido acético sobre el sulfuro de hierro hidratado. Por la adicion de este sulfuro y de un poco de ácido acético, se puede convertir en protóxido el peróxido que mancharia una disolucion de acetato de protóxido. Evaporando el acetato de protóxido de hierro, en la misma retorta en que se ha hecho la disolucion, y enfriándolo al abrigo del aire, se convierte en una masa blanca del aspecto de la seda.

El acetato de protóxido de hierro, en su estado de pureza, no se emplea en las artes; pero en la tintorería se emplea mezclado con el de peróxido, tal cual se obtiene haciendo obrar el vinagre sobre el hierro al contacto del aire. Los acetatos de hierro tienen sobre los sulfatos la gran ventaja de no poder, como estos, perjudicar á las telas por el esceso de su ácido, y ademas la de ceder su base mucho mas facilmente.

Acetato de peróxido de hierro. El acetato neutro de peróxido de hierro es muy soluble en el agua, de la cual se separa por una evaporacion suave, en forma de jalea de un color rojo oscuro muy subido; tambien es delicuescente. Esta sal es soluble en el alcohol y en el éter sulfúrico; se descompone con suma facilidad: evaporándola hasta sequedad, solo se obtiene el óxido. En esta propiedad está fundado un procedimiento de análisis aplicable á las mezclas de sales de hierro y de manganeso, que se halla descrito en el tomo IV, pág. 178. Sin embargo, yo he advertido que manejando convenientemente la evaporacion, se obtiene por residuo un subacetato soluble.

El acetato de peróxido de hierro se prepara en grande en las fábricas de ácido piroleñoso, para las necesidades de la tintorería. Para este objeto se emplea el ácido destilado. Des-

de luego se hace uso de un ácido que no ha recibido ninguna clase de purificacion; pero entonces se obtiene una sal tan impura, que jamás contiene menos de 2 por 100 de brea. Esta materia perjudica mucho al color que se fija sobre las telas, y ofrece muchos y graves inconvenientes. Como la brea que adhiere al hierro viejo que se pone en contacto con el ácido piroleñoso no tarda en preservarle de la accion del ácido, será necesario para separarla disponer el hierro en monton y quemarle: la brea arderá, y el calor producido por la combustion favorecerá la oxidacion del hierro.

En la actualidad se prefiere tomar el ácido destilado que marque 3° del areómetro de Beume; lo cual corresponde á una riqueza de seis por medio de ácido acético anhidro para ciento de líquido. Este ácido se vierte sobre torneaduras ó virutas de hierro, dispuestas en un tonel de dos fondos provisto de una salida en su parte inferior. Despues de algun tiempo de contacto, se desprende una gran cantidad de burbujas de hidrógeno. Lo que corre por el conducto de salida, se reune de tiempo en tiempo en otro tonel, y al cabo de tres ó cuatro dias la disolucion se halla terminada. Entonces marca 10°, y se la concentra hasta los 14 ó 15. Llegado este punto, se la introduce en el comercio. Con cien partes de hierro viejo se obtienen otras ciento de esta sustancia.

El acetato neutro de peróxido de hierro está formado de:

3 at. ácido acético. . .	=	1930,56	ó bien	66,355
1 at. peróxido de hierro.	=	978,41		33,645
1 at. acetato de peróxido.	=	2908,97		100,000

El sub-acetato de peróxido de hierro, que se obtiene evaporando á un calor muy suave el acetato neutro, es soluble en el agua, á la cual colora con mucha fuerza. Su disolucion, así como la de las otras sub-sales de peróxido, se conduce con ciertos reactivos enteramente de otra manera que las sales neutras y ácidas de peróxido de hierro. Así, el cianuro de potasio y de hierro no ocasionan en ella ningun precipitado azul, y para que aparezca el azul de Prusia es necesario saturar el esceso de óxido.

Hay otro sub-acetato de peróxido que se precipita de la disolucion del acetato neutro de protóxido de hierro, en el estado de polvo rojizo insoluble.

Acetato de zinc. El acetato de zinc es un estringente muy enérgico, y se emplea en medicina. Su disolucion, muy dilatada, es muy buena para combatir las inflamaciones de los ojos y de los párpados. Es muy soluble, y cristaliza en láminas exagonales un poco eflorescentes.

Acetato de niquel. Este es soluble en el agua é insoluble en el alcohol. Sus cristales son verdes y ligeramente eflorescentes.

Acetato de cobalto. La disolucion de esta sal es roja; por la evaporacion produce una masa de color de violeta, que es delicuescente.

3005. *Acetato de antimonio.* Esta sal es muy soluble, y forma pequeños cristales; en otro tiempo se la empleaba como vomitivo.

Acetato de protóxido de cobre. Esta sal se sublima en forma de lentejuelas nacaradas, bajo la forma de cristales ligeros, lanuginosos, blancos, en los aparatos en que se destila el acetato de deutóxido neutro, sobre todo cuando el calor es moderado, en cuyo caso se pueden obtener 20 por 100; pero

en contacto con el agua, se descompone en acetato de deutóxido de cobre, y en cobre metálico pulverulento. La accion del aire húmedo produce el mismo efecto.

3006. *Acetatos de deutóxido de cobre.* Se distinguen hasta cinco variedades de esta sal.

Cardenillo. El acetato neutro que es muy venenoso, cristaliza en prismas romboidales de un verde azulado, que son ligeramente eflorescentes. Estos cristales se disuelven en pequeña cantidad en el alcohol, y completamente en cinco veces su peso de agua hirviendo. La disolucion acuosa dilatada se descompone por el calor, y deja depositar una sal tribásica. El acetato de cobre se emplea en la tintorería. En otro tiempo se hacia un gran uso de él para la preparacion del vinagre radical; pero despues que se han descubierto los métodos que proporcionan al ácido piroleñoso puro y cristalizado, ha disminuido su consumo de dia en dia. Cuando se le somete á la destilacion, pierde desde luego el agua de cristalizacion; despues el ácido acético, con el cual se mezcla el espíritu piroacético; ocasiona tambien un poco de acetato de protóxido, que se sublima en forma de copos de nieve blancos. Al mismo tiempo se desprende gas carbónico y gases inflamables, y queda un residuo de cobre con algunas señales de carbon: este cobre se encuentra en un estado de division que le hace susceptible de arder como la yesca cuando se le aplica fuego en un punto cualquiera. Este residuo es pirofórico, con tal que la temperatura se encuentre un poco elevada.

Calentando al contacto del aire el acetato de cobre, se inflama y arde con una hermosa llama de color verde.

Cuando se añade azucar á una disolucion acuosa de acetato de cobre, y despues se la hace hervir, se precipita inmediatamente un polvo rojo cristalino, compuesto de peque-

ños octaedros microscópicos, y enteramente formado de protóxido de cobre puro.

El licor filtrado queda teñido de un verde azulado. Este no esperimenta ya ninguna accion de parte del azucar, y el cobre parece que se halla empeñado con él en una combinacion particular, que sería muy curioso estudiar á fondo.

Los holandeses fueron los únicos que poseyeron desde luego el procedimiento de la fabricacion del acetato neutro de cobre, y para hacer su secreto mas dificil de penetrar, dieron á esta sal el nombre de verde destilado. En la actualidad se la conoce comunmente en el comercio bajo los nombre de cardenillo y de cristales de Venus.

Mas adelante Montpellier suministró á casi toda la Francia el cardenillo que necesitaba para su consumo. Esta sal se obtiene por medio del vinagre y del verde gris ó sub-acetato de cobre. Para esto se calientan reunidas una parte de verde gris, recientemente preparado, y dos partes de vinagre bueno destilado; se agita de tiempo en tiempo con una espátula de madera, y cuando el color del líquido no aumenta ya de intensidad, se le deja depositar y despues se le decanta. Luego se vierte de nuevo vinagre sobre el depósito, y si se colora menos que el primero, se le añade un poco de verdegris. Los residuos solo consisten en cobre un poco oxidado. Estos se distribuyen sobre unas tablas colocadas al rededor del taller, en capas de dos pulgadas de espesor á lo mas. De tiempo en tiempo se humedecen con vinagre y se revuelven para renovar las superficies. Estas se cubren de eflorescencias, que se tratan como el primer verde gris. En cuanto á la disolucion, se la evapora hasta que forme película, y se la hace cristalizar en unos vasos en que se colocan unas espigas de madera hendidas en cuatro partes por uno de sus

estremos, al rededor de los cuales los cristales se agrupan formando gruesos racimos.

El acetato neutro de deutóxido de cobre está formado de:

1 at. ácido acético. . . =	643,52	ó bien	56,48	100
1 at. óxido de cobre. . =	495,6		43,52	
	1139,12		90,01	100
2 at. agua. . . . . =	112,62		8,99	
	1251,74			

La destilacion del acetato neutro de cobre suministra unos productos muy notables y un poco variados, segun esta destilacion se ha verificado con lentitud ó rapidez.

La destilacion lenta ejecutada en el baño de arena, origina inmediatamente un producto volátil blanco, que viene á condensarse en forma de penachos cristalinos, unas veces en la superficie del residuo, y otras en la cúpula y aun en el cuello de la retorta. Facil es asegurarse de que esta sustancia solo consiste en acetato de protóxido de cobre, porque cuando se la trata por el agua produce cobre muy dividido, y una disolucion de acetato de deutóxido azul.

Al mismo tiempo que se forma este acetato de protóxido, lo restante de la materia esperimenta unos cambios que serán muy faciles de prever. El cobre se reduce á espensas del ácido acético, y se desprenden gas ácido carbónico y algunos gases inflamables. Una porcion del ácido acético que no se ha empleado en estas reacciones se desprende sin alterarse, y otra porcion se convierte en acetona, sobre todo hácia el fin de la destilacion.

Adet ha obtenido, destilando el acetato neutro en baño de arena, los resultados siguientes:

Residuo de cobre muy dividido mezclado con carbon.	= 31,2
Acetato de protóxido.	= 8,8
Producto líquido formado de ácido acético y de acetona.	= 48,2
Gas ó pérdida.	= 11,8
Acetato destilado.	= 100,0

El producto líquido que se recoge en el recipiente, está formado de ácido acético, de agua, de acetona y de acetato de deutóxido de cobre; este líquido se enturbia por un poco de cobre muy dividido. Estas dos últimas sustancias provienen del acetato de protóxido que se ha sublimado durante la destilacion, y que se descompone disolviéndose en el ácido líquido, que viene á condensarse despues de él, en el cuello de la retorta. Sería útil el verificar si la produccion de acetato de protóxido de cobre no viene acompañada de la de algun ácido volátil.

Cuando la retorta se calienta á fuego descubierto y repentinamente, se obtiene menos cantidad de este acetato de protóxido.

Los Sres. Derosne, operando sobre veinte kilógramas (43,60 libras), han obtenido los resultados siguientes, en una operacion ejecutada á fuego descubierto y prolongada durante dos dias:

Residuo de cobre mezclado con un poco de carbon.	= 34,5
Producto líquido.	= 49,0
Productos gaseosos ó pérdida.	= 16,5
	100,0

El producto líquido se ha dividido en cuatro partes que se han tenido cuidado de recoger separadamente, y que diferencian mucho entre sí :

La primera era ligeramente azulada, y de un olor ácido débil, y pesaba.	= 13,5
La segunda de un olor mas fuerte, y color mas subido.	= 15,1
La tercera mas subida aun de un olor muy ácido y un poco empireumático. . .	= 19,1
La cuarta débilmente ácida de un olor empireumático y de un color cetrino. . .	= 1,3
	49,0

Resulta claramente de estos detalles, que en la destilacion del acetato de cobre hidratado, el agua tiende á desprenderse la primera; que en seguida se obtiene el producto mas ácido, con los productos resultantes de la destilacion del acetato de protóxido que se volatiza; y por último, que se forma acetona por producto principal hácia el término de la operacion.

Para purificar el producto líquido preparado de esta manera, es necesario someterle á la destilacion; el acetato de

cobre que le colora quedará por residuo; la acetona, el agua y el ácido acético, se desprenden segun el órden en que los acabamos de designar; mas por la sola destilacion sería difícil el separar toda la acetona, á pesar de que los primeros productos se hallan bien cargados de ella.

El ácido impuro que suministra esta reaccion, es el que se espende en el comercio bajo el nombre de *vinagre radical.*

Verde gris. El verde gris del comercio se presenta bajo dos aspectos diferentes: unas veces su color es azul claro, y se compone de acetato de cobre sesquibáxico; otras es verdoso, y consiste en este caso que es el mas comun, en acetato bibáxico. Esta última sal tiene un aspecto menos cristalino; ambas están hidratadas; hay todavía otra clase de verde gris, que es necesario no confundir con el sub-acetato de cobre. Esta es la sustancia verde que se forma por la accion del aire húmedo sobre los vasos de cobre que no se ha tenido cuidado de limpiar. Este verde grís es un sub-carbonato de cobre.

En Montpellier, existen algunas fábricas que emplean el orujo de la uva para formar el verde gris. A esta sustancia se la abandona á sí misma hasta que empieza la fermentacion ácida; despues la colocan por capas alternativas sobre un suelo enladrillado en un piso bajo, con unas láminas de cobre cuya superficie ha sido primeramente atacada por una disolucion acuosa de verde gris. La masa total debe quedar terminada por una capa de orujo; al cabo de unos quince dias, las láminas de cobre están cubiertas de una cantidad bastante grande de acetato de cobre: estas láminas se retiran, se las moja con agua y se las espone durante un mes al aire libre. El acetato absorve el agua, y combinándose con el óxido de cobre que se produce, suministra una subsal que cris-

taliza en forma de penachos fibrosos del aspecto de la seda: la capa de sal formada se separa á fin de poder volver á poner el cobre sin atacar, en contacto con el orujo. Por este medio se hace pasar todo el metal al estado de acetato sesquibáxico.

Por último, se encierra la sal en un saco de piel que se espone á la accion de una prensa volviéndole en diversos sentidos, de manera que tome la forma de cubos bajo la cual se espende en el comercio.

En Grenoble se rocia el cobre con vinagre, y en Suecia se apilan las láminas de cobre con unos pedazos de trapos muy gruesos empapados en vinagre, y de esta manera se obtiene acetato bibáxico.

La facilidad con que el vinagre ataca al cobre bajo la influencia del aire, es muchas veces la causa de los accidentes desagradables que resultan de emplear las basijas de este metal en las cocinas.

El ácido acético no puede disolver al cobre durante la ebullicion del líquido; pero pudiendo disolver en frio al oxígeno, el metal se encuentra colocado en las circunstancias favorables, y los alimentos que se han preparado pueden hallarse mezclados con esta sal venenosa.

Acetato de cobre sesquibáxico. Esta sal es insoluble en el alcohol aun cuando se halle sin rectificar. El agua por el contrario la disuelve, y la disolucion deposita una sal báxica cuando se la calienta.

El acetato sesquibáxico de cobre cristaliza de una manera poco regular. Una temperatura que no pase de 100°, le hace perder la mitad del agua que retiene y adquirir un calor un poco mas verde. Esta sal se obtiene vertiendo amoniaco por pequeñas porciones, hasta que el precipitado que forma se disuelva, sobre una disolucion concentrada é hir-

viendo de acetato neutro. La sal se deposita en masa por el enfriamiento del licor. Se la lava con alcohol dilatado despues de haberla comprimido entre dos hojas de papel. El alcohol que se añade á la disolucion precipita de ella una nueva cantidad. Tratándo por el agua el verde gris del comercio es como se deposita tambien el acetato sesquibáxico de cobre bajo la forma de una masa azul sin cristalizar, al principio de la operacion espontánea del licor obtenido.

He aquí la composicion de este acetato :

2 at. ácido acético.	= 1287,04	ó bien	46,39	100
3 at. óxido de cobre	= 1486, 8		53,61	
Sal anhidra. .	= 2773,84		80,43	100
12 at. agua. .	= 674, 9		19,57	
Sal cristalizada.	= 3448,74			

Los cristales calientes á 100° contienen :

Acetato sesquibáxico anhidro.	= 2773,84	ó bien	89,16,
6 at. agua.	= 337, 4		10,84.
Acetato sesquibáxico seco á 100°	= 3111,24		100,00.

Acetato de cobre bibáxico. Este está formado de :

1 at. ácido acético.	= 643,2	ó bien	27,85
2 at. óxido de cobre.	= 991,2		42,92
1 at. agua. .	= 674,9		29,23
	2309,3		100,00

Esta sal cristaliza en forma de lentejuelas azules. El agua la descompone en una sal mas báxica insoluble, y en acetatos neutro y sesquibáxico que se disuelven; apurando la accion del agua, se obtiene en el licor 1/10 de óxido en el estado de sal neutra y 1/5 en el estado de subsal. Un calor de 60° basta para destruir al acetato de cobre bibáxico. En este caso se desprenden 24,5 por 100 de agua, y queda una masa verde formada de una mezcla de acetato neutro y de acetato tribáxico, que contienen uno y otro agua de cristalizacion, y entre los cuales se encuentra el ácido igualmente dividido.

Acetato tribáxico. El acetato tribáxico es insoluble en el agua. Parece que es el mas estable de los compuestos formados por el ácido acético y el óxido de cobre. Sin embargo por unas lavaduras prolongadas con agua hirviendo se trasforma en acetato mas báxico todavia y en acetato soluble. Este se produce, cuando se trata el verde gris por el agua; cuando se pone en maceracion al acetato sesquibáxico con el hidrato de cobre, y cuando se vierte en la disolucion de acetato neutro, una cantidad de amoniaco insuficiente para redisolver al precipitado. Su composicion es de :

1 at. ácido acético. .	=	643,52 ó bien	27,98
3 at. óxido de cobre.	=	1486,80	64,67
3 at. agua. . . .	=	168,52	7,35
		2298,84	100,00

Hay por último, un acetato de cobre escesivamente báxico cuya composicion es la siguiente :

1 at. ácido acético.	=	643,52 ó bien	2,49
48 at. óxido de cobre.	=	23788,80	92,27
24 at. agua.	=	1349,80	5,24
		25782,12	100,00

Este se precipita cuando se calienta una disolucion dilatada de sal neutra, y mejor todavia de sal sesquibáxica. Cuando esta última está muy dilatada, basta una temperatura de 20 á 30° para descomponer la sal disuelta. El precipitado es de un pardo tan subido que parece negro cuando está reunido. Arde al aire con una ligera detonacion lanzando chispas en todas direcciones. El agua despues de una lavadura prolongada por mucho tiempo, le descompone disolviendo un acetato mas rico en ácido, y dejando óxido de cobre tan dividido que pasa al través de los filtros.

El azucar disuelta en agua goza la propiedad de disolver á los sub-acetatos de cobre. Cuarenta y ocho partes de azucar verifican la disolucion de una parte de verde gris. El licor es verde, y resiste á la accion del amoniaco y del hidrógeno sulfurado, como tambien á la de cianuro amarillo de potasio y de hierro.

3007. *Acetato de plomo.* El óxido de plomo se combina en muchas proporciones con el ácido acético. El acetato neutro se conoce con el nombre de *sal ó azucar de saturno.* Efectivamente, se asemeja al azucar por su sabor y su aspecto. Cristaliza en prismas prolongados de cuatro caras que terminan en cúspides diedras. Son eflorescentes y solubles en el agua y en el alcohol. La presencia de esta sal en el agua apenas aumenta el punto de ebullicion. El acetato de plomo empieza á esperimentar la fusion acuosa á los 57°,5.

A los 100°, el líquido hierve, pierde su agua de cristalizacion, y se convierte en una masa anhidra y formada de láminas hojosas. Para fundirle de nuevo es necesario calentarle con mas fuerza; hácia los 280° la sal se encuentra completamente líquida. En seguida se desprenden unos vapores de ácido acético y un poco de espíritu piroacético. Si se deja enfriar el residuo, se obtiene acetato tribáxico en el estado de una masa cristalina y hojosa. Prolongando la accion del calor se obtiene espíritu piroacético y ácido carbónico ; el residuo de la destilacion, es plomo muy dividido y dotado de una gran combustibilidad.

El acetato de plomo en disolucion se descompone por el ácido carbónico ; se precipita un poco de carbonato de plomo y queda el ácido acético en libertad, que preserva al resto de la sal de la accion del gas carbónico. La pequeña cantidad de este ácido contenida en el aire puede alterar al acetato de plomo eflorecido, del cual una parte pasa al estado de ácido acético que se volatiza. La sal de saturno está formada de :

1 at. protóxido de plomo.	=	1395,0	68,5	100
1 at. ácido acético. . .	=	643,5	31,5	
		2038,5	85,8	100
6 at. agua.	=	337,5	14,2	
		2376,0		

Esta sal se fabrica disolviendo el litarjirio en el ácido acético, ó haciendo obrar á este juntamente con el oxígeno del aire, sobre el plomo metálico.

Hé aqui como se ejecuta el primer procedimiento, que en la mayor parte de los casos es el mas ventajoso. Se mezcla el ácido acético que proviene de la destilacion de la leña, que esté bien esento de materia oleosa, y concentrado á mas de 8° del areómetro, con la cantidad del litarjirio conveniente para su saturacion. La disolucion se verifica inmediatamente con una gran produccion de calor. La elevacion de temperatura se sostiene encendiendo un poco de fuego debajo de la caldera sobre que se opera. Se añade agua de la que proviene de las lavaduras anteriores y se concentra la disolucion á 48 ó 55°, segun que se desea obtener la sal en un estado mas ó menos compacto. Durante algun tiempo se la abandona al reposo y cuando se encuentra bien clara se vierte en los barreños. Cuando se ha verificado la cristalizacion se colocan estos á lo largo de una reguera lijeramente inclinada que conduce á un pequeño recipiente. Al cabo de treinta y seis horas queda ordinariamente terminada la cristalizacion; de esta manera se obtienen las tres cuartas partes de la sal, y se hacen secar los cristales en una estufa por medio de una temperatura suave para evitar su eflorescencia. Las aguas madres se unen á las disoluciones subsecuentes, ó bien se evaporan y conducen á los cristalizadores. Los cristales que se separan de ella están por lo regular coloreados: se los purifica por una segunda cristalizacion. Cuando las aguas madres rehusan el cristalizar, se las descompone por el ácido sulfúrico para estraer el ácido acético que contienen, ó por el carbonato de sosa, que precipitan al carbonato de plomo y deja en el licor acetato de sosa. El carbonato de plomo puede servir como el litarjirio para formar el acetato de plomo, y el acetato de sosa puede producir ácido acético.

Los litarjirios tratados por el ácido acético dejan un re-

siduo compuesto de materias terrosas, de plata y de plomo: estos se esplotan como mineral de plata. Cuando los litarjirios contienen al óxido de cobre, puede separarse del licor todo este metal introduciendo en el líquido unas láminas de plomo, porque el plomo descompone al acetato de cobre; pero muchos consumidores prefieren hallar en la sal de saturno la tinta azulada que la comunica una peqneña cantidad de sal de cobre.

En otro tiempo no se preparaba la sal de saturno, sino por lo accion del ácido acético y del aire sobre el plomo. Este metal debe tomarse en el estado de láminas delgadas, y debe evitarse su presencia en el licor, donde se advierte que es mejor prepararle por la colada que por la laminacion; es menos denso y mas fácil de atacar preparado de esta manera. Para esto se funde en una caldera de hierro, y se saca con una cuchara para colarle en una vacia ovalada de cobre ó bien se separa por un movimiento repentino de rotacion. Se obtiene en láminas de cerca de un milímetro (media línea) de espesor; se le corta en pedazos y estos se distribuyen en unos barreños. Cada uno de estos recibe cerca de dos ó tres kilógramas (4,36 á 6,54 libras) de plomo y una kilógrama (2,18 libras) de vinagre destilado. Las superficies de metal que no estan sumergidos se cubren de una capa de óxido. Es necesario introducir dos ó tres veces al dia las láminas esteriores en el líquido, y descubrir por el contrario las otras. Cuando las láminas se han adelgazado mucho se añaden otras nuevas. El vinagre puesto en digestion con el plomo, toma una tinta grís lechosa tanto mas intensa cuanto mas débil es. Este color es debido á las partículas de plomo que quedan en suspension. El líquido concentrado hasta las dos terceras partes en unas calderas de cobre estañado se filtra; despues

se evapora hasta el punto conveniente y cristaliza por el enfriamiento. Los residuos metálicos se ponen de nuevo en contacto con el vinagre. Este verifica la disolucion del plomo con tanta mas rapidez cuanta mayor es su concentracion. Por este método de fabricacion, se obtiene necesariamente el acetato de plomo exento de cobre.

Acetato de plomo tribásico. El acetato de plomo tribásico se produce facilmente, cuando se hace digerir el acetato neutro con el masicot ó el litargirio en polvo bien privado de ácido carbónico. Es necesario emplear quince partes de litargirio para diez partes de sal neutra, y quedan cerca de cuatro partes en el líquido. Evaporada y filtrada la disolucion produce una masa salina de acetato de plomo tribásico. Este no retiene agua, ni afecta jamas la forma de cristales determinados. Perjudica á la cristalizacion del acetato neutro. El sub-acetato de plomo se disuelve en el agua pero no en el alcohol, que por el contrario, le precipita de su disolucion acuosa concentrada. Esta sal enverdece el jarabe de violetas y vuelve el color azul al tornasol enrojecido por los ácidos. La disolucion se enturbia por la accion del aire, y absorve al ácido carbónico con tanta facilidad como el agua de cal. El agua destilada produce en ella ordinariamente un precipitado, en razon del ácido carbónico que contiene. La disolucion dilatada de esta sal, mezclada con un poco de espíritu de vino, se emplea en medicina bajo el nombre de *agua de Goulad*, ó *de agua mineral*. Cuando esta sal se prepara con el vinagre, y la disolucion está suficientemente concentrada, tiene un aspecto semejante al del jarabe, y forma el estracto de saturno.

El acetato de plomo tribasico, está formado de :

1 at. ácido acético. . .	=	643,5 ó bien	13,34
3 at. óxido de plomo. .	=	4183,8	86,66
		4827, 3	100,000

Acetato de plomo sesquibásico. Cuando se precipita la disolucion de acetato de plomo tribásico por el amoniaco, se obtiene un polvo blanco de acetato mas básico todavía. Está sal puede tambien formarse haciendo digerir esta disolucion con el óxido de plomo. En este caso, pierde la disolucion la mayor parte del plomo que contiene; su sabor dulce desaparece para hacer lugar á un sabor puramente estringente. La sal que se produce es muy poco soluble, sobre todo en frio; su disolucion concentrada en caliente cristaliza por el enfriamiento. Contiene una pequeña cantidad de agua de cristalizacion, y cuando se la separa toma una tinta ligeramente rojiza y queda formada de

1 át. ácido acético. .	643,2 ó bien	7,14
6 át. óxido de plomo. .	8367,6	92,86
	9010,8	100,00

Los usos de los acetatos de plomo neutro y tribásico, son muy importantes; el primero se emplea en las manufacturas de telas pintadas para preparar el acetato de alumina: tambien se emplea algunas veces en medicina. El subacetato, que bajo muchas formas sirve igualmente en la medicina, se emplea para fabricar el albayalde. Estas dos sales se emplean ademas con frecuencia para los análisis, y para la preparacion de un gran número de materias orgánicas.

Acetato de bismuto. El óxido de bismuto se disuelve en el ácido acético, pero sin poderle saturar ni formar sal cris-

talizable. Para obtener el acetato neutro de bismuto, es necesario mezclar dos disolcuiones calientes y concentradas de nitrato de bismuto y de acetato de potasa ó de sosa. El acetato de bismuto cristaliza en lentejuelas por el enfriamiento; el nitrato de bismuto pierde la propiedad de precipitar por el agua cuando se le añade el vinagre.

3008. *Acetato de protóxido de mercurio.* Está sal es notable entre los acetatos por su poca solubilidad en frio, y porque es anhidra. Por su medio se puede reconocer la presencia de cantidades muy pequeñas de ácido acético, porque la disolucion de un acetato soluble precipita, cuando está concentrada, al protonitrato de mercurio. El ácido acético verifica tambien esta precipitacion, cuando se halla concentrado. El precipitado posee un aspecto particular. Es blanco, micaceo, flexible y como graso. Sus láminas tienen el aspecto de las escamas de los peces. El acetato de mercurio se descompone por un ligero calor, y suministra gas carbónico, ácido acético muy concentrado y mercurio metálico; se ennegrece por la accion de la luz. El calor de la estufa basta para alterarle al cabo de algunos dias, aun cuando no pase de 40°. En su superficie se manifiestan unas manchas rojas que parecen ser de deutóxido de mercurio.

A la temperatura ordinaria se necesita mas de 300 partes de agua para disolver una de acetato; el calor facilita esta disolucion, y el licor cristaliza por el enfriamiento. Cuando se hace hervir esta disolucion, deja depositar mercurio y se forma acetato de deutóxido. Este fenómeno es muy limitado; la mayor parte de las disoluciones escapan á esta reaccion.

El alcohol no disuelve á esta sal en frio, pero en caliente la ataca y se apodera de su ácido.

Este acetato contiene :

1 at. protóxido de mercurio.	1631,6	80,46
1 at. ácido acético.	643,2	19,54
	2274,8	100,00

Esta sal se obtiene siempre por las dobles descomposiciones, para lo cual se vierte el nitrato de mercurio lo mas concentrado posible, en una disolucion de acetato de sosa, teniendo cuidado de que quede un esceso de este último.

Se cree generalmente que Kayser empleaba esta sal en la confeccion de sus grajeas; pero M. Robiquet que habia tenido la ocasion de ver la sal almacenada por Kayser, se aseguró que estaba formada de acetato de deutóxido.

Acetato de deutóxido de mercurio. Esta sal se puede obtener haciendo hervir al óxido rojo de mercurio con vinagre de leña purificado. El licor produce cristales de esta sal por el enfriamiento cuando está suficientemente concentrado.

Se presenta en láminas nacaradas, medio trasparentes, fáciles de pulverizar, y muy solubles en el agua que toma la cuarta parte de su peso á 10° y casi su peso entero á la temperatura de la ebullicion.

Es tambien una sal anhidra porque solo contiene :

1 át. deutóxido de mercurio.	1365,8	68,12
1 at. ácido acético. . . .	643,2	31,88
	2009.0	100,00

Esta sal se prepara directamente haciendo hervir durante algunos instantes, 100 partes de óxido rojo de mercurio con 380 de vinagre de leña puro. Cuando se sustituye el hidrato

de mercurio al óxido, se forma cierta cantidad de acetato de protóxido.

Acetato de plata. Esta es tambien una sal anhidra. Se asemeja singularmente al acetato de protóxido de mercurio, y puede como él servir de reactivo para manifestar la presencia del ácido acético, porque el agua ciertamente solo disuelve en frio una ó dos centésimas de su peso. Se prepara esta sal por doble descomposicion vertiendo nitrato de plata en el acetato de sosa.

El acetato de plata se presenta en láminas nacaradas flexibles, blancas, y semejantes á las escamas de los pescados. Está compuesto de

1 at. óxido de plata. .	1451,0	69,5
1 at. ácido acético. . .	643,2	30,5
	2094,2	100,0

Cuando se le calienta, suministra ácido acético muy concentrado, y deja un residuo de plata metálica con algunas señales de carbon.

Acetona.

3009. Bajo este nombre se designa en la actualidad el *espíritu piro-acético*. La acetona se obtiene destilando los acetatos neutros de base alcalina; se emplea con preferencia el acetato de cal, se introduce en una retorta de arcilla una ó dos kilógromas (2,18 ó 4,36 libras) de acetato de cal; á la retorta se adapta una alargadera y un balon tubulado enfriado convenientemente. La destilacion conducida con lentitud con-

tinua hasta que se advierte que ya no pasa mas líquido.

De esta manera se obtienen tres clases de productos. La retorta contiene carbonato de cal coloreado por un poco de carbon; el precipitado contiene agua que tiene acetona en disolucion con algunas señales de un producto breoso. Por último, se desprende un gas que consiste en ácido carbónico, óxido de carbono é hidrógeno carbonado.

Al producto líquido que es perfectamente neutro, se le desembaraza del agua y de la brea, purificándole muchas veces en el baño maria sobre el cloruro de calcio. Cuando su punto de ebullicion es constante, se obtiene la acetona pura ; esta contiene :

C^6	—	229,55	62,5
H_6	—	37,50	10,2
O	—	100,00	27,3
		367,05	100,0

La densidad del vapor del acetona es igual á 2,19 segun mis esperimentos. Si la fórmula precedente corresponde á dos volúmenes de vapor calculada esta densidad , será igual á 2,022.

Fácil es esplicarse la produccion de la acetona. Con efecto, convertido el acetato de cal en carbonato de cal á espensas del oxígeno y del carbono del ácido acético, los elementos restantes se encuentran precisamente en una relacion tal, que resultan dos volúmenes de acetona como se observa en la fórmula siguiente :

$$Ca\ O,\ C^8\ H^6\ O^3 = Ca\ O;\ C^2\ O^2 + C^6\ H^6\ O.$$

La acetona es líquida, incolora, muy fluida á la manera del alcohol, y está dotada de un olor aromático particular. Su densidad es de 0,792. Hierve á la temperatura de 56° C cuando está pura.

Se mezcla en todas proporciones con el agua, con el alcohol y con el eter sulfúrico, participando enteramente por esto de las propiedades del alcohol.

Arde con una llama blanca de mucho volúmen y un poco fuliginosa. El aire no tiene accion sobre esta sustancia; los alcalis no la alteran, mas por el contacto del aire ejercen estos cuerpos sobre la acetona una reaccion profunda. Absorve al oxígeno y se desenvuelve una materia morena. La acetona disuelve ménos sales que el alcohol, y no ejerce ninguna accion sobre el cloruro de calcio.

El ácido sulfúrico la disuelve con desprendimiento de calor. Cuando se destila la mezcla no se recoje ningun producto particular. Parece, segun M. Liebig, que cuando se hace obrar de esta manera al ácido sulfúrico sobre la acetona, se forma una combinacion ácida particular.

La acetona destilada con el cloruro de cal suministra un producto que estudiaremos mas adelante bajo el nombre de *cloroformo*.

Cuando se hace pasar cloro seco sobre el espíritu piroacético, se calienta el licor, suministra mucho ácido hidroclórico y se colora en verde amarillento ó amarillo; pero la reaccion disminuye bien pronto, y no vuelve á tomar actividad hasta que el producto se halla próximo á la ebullicion, y en este intermedio se hace pasar á él la corriente de cloro. Este licor mezclado con el ácido sulfúrico concentrado deja separar un producto oleajinoso que se le decanta y rectifica sobre un poco de cal viva.

El nuevo producto es oleaginoso, tiene un color de ambar mas pesado que el agua cuyo líquido no le disuelve, y tiene un olor singularmente penetrante. Su densidad es de 1,33. Su composicion se puede representar por la fórmula siguiente:

C^6. . . .	229,56	28,9
H^4. . . .	25,00	3,1
Ch^2. . . .	442,64	55,6
O. . . .	100,00	12,4
	797,20	100,0

La acetona ha dado á Chenevix, por la simple ebullicion con los ácidos nítrico ó hidroclórico, unos productos particulares que no se han estudiado todavía.

Esta sustancia no tiene ningun uso.

Licor de Cadet.

3010. El producto que resulta de la destilacion de una mezcla de ácido arsenioso y de acetato de potasa, se conocen bajo el nombre de licor humeante de Cadet.

Este producto es muy fácil de preparar. Se mezclan partes iguales de acetato de potasa y de ácido arsenioso y se somete la mezcla á la destilacion en una retorta de vidrio, prevista de una alargadera y de un recipiente rodeado de hielo. Este debe estar provisto de un tubo que conduzca los gases á una chimenea muy ventilada. Es necesario enlodar con cuidado todas las junturas, y ponerse lo mejor posible al abrigo de los gases ó vapores que podrian escaparse durante esta operacion.

Un poco antes de llegar á la temperatura roja, reaccionan los dos cuerpos y producen vapores muy espesos, que desaparecen cuando el aire del aparato está despojado de oxígeno.

En el recipiente se obtiene agua, un aceite pesado y arsénico muy dividido; en la retorta queda carbonato de potasa y arsénico metálico. Durante la operacion se desprende sin cesar gas ácido carbónico, óxido de carbono, hidrógeno arsenicado é hidrógeno carbonado.

Con un embudo se reune el producto líquido, y se aguarda á que el aceite pesado que contiene ocupe la parte inferior del vaso para hacerla caer á una retorta de vidrio en la que se le destila con precaucion. El arsénico queda en la retorta; el producto que se obtiene contiene agua, y para privarle de ella basta ponerle en contacto con el cloruro de calcio.

El licor de Cadet es incoloro, de una fetidez insoportable y de un olor tan tenaz que se fija sobre las telas de seda. Es muy venenoso y obra con mucha energia sobre la economía animal, aun cuando solo se respire una pequeña cantidad de su vapor, lo que no puede evitarse cuando se le prepara. Cuando se respiran sus vapores, ocasiona dolores muy persistentes en las entrañas.

Este licor espuesto al aire exhala vapores espesos. Dejando caer algunas gotas sobre el suelo ó sobre un pedazo de papel se inflama inmediatamente ; encerrándole en un frasco mal tapado cristaliza al cabo de algun tiempo. Segun M. Thenard, se convierte poco á poco en ácido acético y ácido arsenioso por la accion lenta del aire.

El cloro gaseoso le inflama en el instante. Poniéndole en contacto con una disolucion de cloro, cambia en ácido arsenioso, ácido hidroclórico y en ácido acético.

Este licor me ha parecido formado de:

carbono.	24,5
hidrógeno.	5,5
arsénico.	69,0
	99,0

Lo que parece conforme á la fórmula $C^8 H^{12} As.$, pero disto mucho de considerar este análisis como definitivo, á causa de las dificultades que se esperimentan para proporcionarse una materia que se pueda considerar como pura.

Acido Lactico.

Scheele, *Opúsculo*, Trat. 2.° pag. 101.
Braconnot, *An. de química.* T. 86 pag. 84 y *An. de química y de física.* Tom. 50 pag. 376.
Berzelius, *Trat. de química.*
Corriol, *Diario de Farm.* Tom. 19. pag. 155 y 373.
J. Gay-Lussac y Pelouze, *An. de química y de física,* Tom. 52 pag. 410.

3011. El ácido láctico descubierto por Scheele en el suero, y por M. Berzelius en la carne muscular, en la sangre, y en otros muchos líquidos animales, fué considerado por un gran número de químicos, como ácido acético modificado por la presencia de una materia orgánica fija. Con el objeto de verificar esta opinion calentó M. Berzelius hasta el grado rojo oscuro, al ácido láctico, para destruir las impurezas que se suponian mezcladas con el ácido acético, é hizo

pasar al mismo tiempo sobre él una corriente de gas amoniaco. En esta operacion no obtuvo acetato de amoniaco. Este esperimento establece de una manera incontestable, que el ácido láctico no contiene ácido acético formado, ni permite ya imaginar que pueda consistir en una combinacion de este ácido con una materia fija.

Scheele sacaba el ácido láctico del suero reduciendo el líquido á un octavo de su volúmen, y separando por medio del filtro el queso que se depositaba; precipitaba el fosfato de cal que el licor contenia en disolucion, saturándole por la cal; por último, aislaba el ácido precipitando la cal por una cantidad conveniente de ácido oxálico; concentraba el líquido claro hasta la consistencia de jarabe, y purgaba al ácido de algunas sales disolviéndole en el alcohol rectificado.

M. Berzelius ha obtenido el ácido láctico puro volviendo á tratar el precedente que retiene todavia algunas impurezas. Despues de haberle disuelto en el alcohol concentrado, vierte sobre este licor una disolucion alcohólica de ácido tártrico, hasta que no se manifieste ningun precipitado de tartrato ácido de potasa; en seguida deja reposar el licor por espacio de uno ó dos dias en un sitio frio. Despues evapora el alcohol, vuelve á tratar el residuo por el agua, y añade á la disolucion todo el carbonato de plomo bien molido que puede disolver. La sal de plomo la trata por el carbon animal, y despues por el hidrógeno sulfurado; espulsa el esceso de este gas, y añade á la disolucion hidrato de protóxido de estaño preparado recientemente y húmedo todavia, teniendo el cuidado de agitarlo de tiempo en tiempo. Al cabo de muchos dias recoge el acetato báxico de protóxido de estaño que se encuentra depositado, le trata por el hidrógeno sulfurado, y obtiene de esta manera el ácido láctido puro. Pero una gran

parte de este ácido queda en disolucion combinado con el peróxido de estaño, cuya formacion es debida á la accion del aire.

Este ácido ha sido encontrado con el ácido acético, en un gran número de líquidos orgánico-agrios por M. Braconnot, que le distingue bajo el nombre de *ácido mancéico*. Por la fermentacion ácida en una mezcla de agua y de harina de arroz, en el jugo de las remolachas, en el de las judias verdes cocidas, en una mezcla de agua y harina de trigo candeal y en otro gran número de circunstancias, se forma este ácido á lo que parece. M. Braconnot le ha encontrado recientemente en el licor ácido que se emplea para curtir el cuero con brevedad. M. Thomson habia propuesto en consecuencia de estos hechos el llamarle *ácido zumico* del nombre griego que significa fermento.

Para estraerle de los líquidos que solo contienen materias orgánicas, M. Braconnot concentra estos líquidos á un calor suave, y despues al baño maría, hasta que la materia se presente biscosa. Por este medio se volatiliza casi todo el ácido acético; se vierte agua sobre el residuo y se satura el ácido por el carbonato de zinc. Este licor se filtra, se le evapora y se obtiene en unos cristales de lactato de zinc, que se purifica haciéndole sufrir una segunda cristalizacion. Al óxido de zinc se le precipita por la barita y á la barita por una cantidad proporcional de ácido sulfúrico, y despues de esto solo queda el ácido láctico.

Algunas veces se obtienen unos licores en los que el ácido se encuentra en el estado de lactato; por esto la mayor parte de las materias sólidas que se encuentran en el licor ácido de los curtidores, consisten en lactatos de cal y de magnesia. Despues de haber clarificado la jussa ó licor de los curti-

dores por la clara del huevo y de haberla concentrado hasta la consistencia de jarabe se obtienen estas sales cristalizadas. Para purificarlas es necesario disolverlas muchas veces en una pequeña cantidad de agua caliente, y esprimirlas en un lienzo despues que se han solidificado. Para concluir su purificacion se diluye en su disolucion hidrato de alúmina y despues carbon animal: se hace hervir al licor y se le filtra inmediatamente. El lactato de magnesia se descompone por el hidrato de cal y el lactato de cal por el ácido oxálico: el ácido láctico queda entonces en libertad.

M. Corriol ha reconocido nuevamente, que despues de haber fermentado durante algunos dias una infusion acuosa de nuez vómica, deja depositar lactato de cal, que solo necesita tratarle sucesivamente por el agua y el alcohol para adquirir una perfecta blancura. Esta sal constituye segun los esperimentos de M. Corriol, dos ó tres centésimos del peso de la nuez vómica. Este químico ha encontrado en ella igualmente el lactato de magnesia. Estas dos sales se purificaron con la mayor facilidad y produgeron un ácido que gozaba la facultad de suministrar, por la sublimacion, unos cristales blancos, laminosos; propiedad que M. Corriol ha reconocido despues como esclusiva del ácido láctico en general.

3012. M. Braconnot habia estudiado con detencion el tratamiento del jugo de remolachas, y los Sres. Pelouze y Gay-Lussac, de quien hemos tomado los hechos siguientes, han adoptado su método.

El jugo de las remolachas se abandona á sí mismo en una estufa cuya temperatura se mantiene constantemente entre 25 y 30°. Al cabo de algunos dias se manifiesta en toda la masa un movimiento tumultuoso, conocido con el nombre de *fermentacion biscosa*, y se desprende gas hidrógeno mezclado

con gas hidrógeno carbonado, en grande abundancia. Cuando el líquido ha tomado su primera fluidez, y que ya ha terminado la fermentacion, lo que sucede ordinariamente al cabo de dos meses, se le evapora hasta la consistencia de jarabe; entonces se advierte que toda la masa se halla atravesada por una multitud de cristales de mannita, reconocidos por M. Braconnot, que lavados con pequeñas cantidades de agua fria y comprimidos se encuentran en su mayor grado de pureza. La masa contiene además azucar de uva. El producto de la evaporacion se trata por el alcohol, que disuelve al ácido láctico, y deja precipitar muchas materias que no se han examinado; el estracto alcohólico se vuelve á tratar por el agua y deja un nuevo depósito. El licor se satura en seguida por el carbonato de zinc, que ocasiona un precipitado mas abundante que los otros. El lactato de zinc cristaliza despues de la concentracion; se le recoge y se le calienta con el agua, á la cual se añade carbon animal, lavado primeramente por el ácido hidroclórico. Cuando el líquido está hirviendo se le filtra, y el lactato zinc se separa en cristales de una blancura perfecta; estos se lavan tambien con el alcohol hirviendo, en el cual son insolubles. Tratándolos en seguida y sucesivamente, por la barita y por el ácido sulfúrico, se separa el ácido láctico que se concentra en el vacio. Agitándole por último en el éter sulfúrico que le disuelve, se separan de él algunas señales de materia esponjosa.

El ácido obtenido de esta manera es enteramente incoloro; si no lo es, lo cual no sucede sino cuando se ha operado sobre las últimas cristalizaciones del lactato de zinc, se le convierte en lactato de cal, que se le hace hervir con agua y con el carbon animal purificado. A la sal cristalizada que se obtiene se la trata en seguida por el alcohol hirviendo que la disuelve,

despues por el agua y en seguida se la descompone por el ácido oxálico. En este último caso, el ácido es siempre blanco y puro, como es fácil observar, comparándolo con el ácido láctico sublimado que se halla hidratado directamente.

3013. El ácido láctico bien preparado, es incoloro, inodoro, y está dotado de un sabor ácido mordiente que disminuye con prontitud por la adicion del agua. Se disuelve por decirlo así, en todas proporciones en el agua y en el alcohol, y en pequeña cantidad en el éter. Evaporada su disolucion en el agua, á la temperatura de 100°, hasta que ya no pierda nada, deja un residuo de la consistencia del jarabe y muy delicuescente.

Cuando está puro y concentrado en el vacio, hasta que ya no pierde agua, se presenta en el estado de un líquido enteramente incoloro, de la consistencia del jarabe y cuya densidad á la temperatura de 20°,5 es igual á 1,215.

Haciéndole hervir con el ácido nítrico concentrado, se descompone y trasforma en ácido oxálico.

Dos gotas de ácido láctico vertidas en un centenar de dramas (2004 granos) deleche hirviendo la coagulan inmediatamente; pero una cantidad mucho mayor de este ácido no altera la leche fria.

Goza igualmente la propiedad de coagular la albumina con una cantidad muy pequeña.

Puesto en contacto con el fosfato de cal de los huesos, le disuelve con rapidez, lo cual hace muy probable, como lo imagina M. Berzelius, que este ácido tiene en disolucion al fosfato de cal que se encuentra en la leche, etc.

Haciéndole hervir con una disolucion de acetato de potasa, se desprende de él ácido acético.

Vertiéndole en frio sobre una disolucion concentrada de

acetato de magnesia, produce al cabo de algunos instantes un precipitado blanco y granujiento del lactato de esta base y el licor; se avinagra con mucha fuerza: este carácter es muy importante.

Cuando se le vierte en una disolucion concentrada de acetato de zinc, produce igualmente un precipitado de lactato de zinc. El lactato de plata se descompone á su vez por el acetato de potasa, y el acetato de plata se deposita en abundancia.

El ácido láctico no enturbia las aguas de cal, de barita ni de estronciana.

El mas notable de todos los caracteres que presenta el ácido láctico y que bastaría por sí solo para darle á reconocer es el fenómeno de su sublimacion.

Cuando se calienta con precaucion el ácido que tiene la consistencia del járabe, adquiere una fluidez mayor, se colora y produce gases inflamables, vinagre, un residuo de carbon, y una gran cantidad de materia blanca concreta, que no es otra cosa que el ácido láctico cristalizado, cuyo sabor es ácido y amargo al mismo tiempo.

Este ácido esprimido entre muchas hojas de papel de filtro y privado por este medio de una materia odorífera que le acompaña, se disuelve en gran proporcion en el alcohol hirviendo, del cual se precipita por el enfriamiento bajo la forma de tablas romboidales de una blancura brillante. Se disuelve igualmente en el eter y cristaliza, segun M. Corriol. Sus cristales estan desprovistos de toda clase de olor; su sabor es ácido, pero incomparablemente mas debil que el del ácido láctico líquido, lo cual consiste sin duda en su poca solubilidad. Estos cristales se funden hácia los 270°; y el líquido que proviene de su fusion, no hierve hasta los 252, es-

parciendo vapores blancos é irritantes; poniendo en contacto estos vapores con un cuerpo frio, se condensan en cristales. Estos vapores son inflamables y arden con una llama de un azul puro. Si la operacion se conduce con cuidado no se advierte residuo alguno en el vaso en que se ha hecho la sublimacion de los cristales. Todo el ácido pasa sin alteracion.

Cuando se funde este ácido con alguna rapidez en un tubo de vidrio, y se le agita para perturbar la cristalizacion, no se puede impedir que el ácido se reproduzca con unas formas perfectamente limpias.

Estos cristales no se disuelven en el agua sino con mucha lentitud; ni pueden reproducirse por medio de su disolucion, aun concentrándola en el vacio. El líquido queda limpio, se espesa, y presenta absolutamente el aspecto del ácido láctico concentrado que se obtiene ordinariamente.

3014. Segun los señores Pelouce y Gay-Lusac, el ácido concreto será anhidro y contendrá:

C^{12}. . .	459,12. . . .	50,50
H^{8}. . .	50,00. . . .	5,60
O^{4} . .	400,00. . . .	43,90
	909,12	100,00

Los mismos químicos han encontrado que en los lactatos secos el ácido contiene dos átomos de agua, y por fórmula tiene en este caso,

$C^{12} H^{8} O^{4} + H^{2} O$, ó bien:

C^{12}. . .	459,12. . . .	44,94
H^{10}. . .	62,50. . . .	6,11
O^{5}. . .	500,00. . . .	48,95
	1021,62	100,00

En este estado es isomérico con el azucar de cañas, tal cual existe en sus combinaciones con las bases.

Por último, el ácido que tiene la consistencia del jarabe contiene cuatro átomos de agua, y su fórmula es $C^{12} H^8 O^4 + H^4 O^2$, que dá

C^{12}. . .	459,12. . . .	40,48
H^{12}. . .	75,00. . . .	6,62
O^6. . .	600,00. . . .	52,90
	1134,12	100,00

De donde resulta, que el dicho ácido pierde un átomo de agua al unirse á las bases, mientras que el ácido sublimado por el contrario, toma uno para formar sales. No ha sido posible el hacer pasar un lactato al estado seco por la desecacion, como se formaria por el ácido concreto y la base anhidra. Estas sales retienen dos átomos de agua que no se las puede separar sin descomponerlas. Calentando el lactato de zinc, por ejemplo, que es el que mejor resiste á la accion del calor hasta los 245o, no pierde mas agua que la que pierde á los 120°. A los 250 produce cierta cantidad, pero entonces empieza á descomponerse y á ennegrecer. No se ha obtenido mejor éxito con respecto á este particular, teniéndole mucho tiempo en el vacio; los lactatos no pierden en él mayor cantidad de agua que en la estufa.

LÁCTATOS.

3015. Los lactatos neutros son todos solubles y muchos de ellos incristalizables.

Los lactatos de potasa y de sosa son delicuescentes, y so-

lubles en el alcohol : pueden obtenerse en masas cristalinas. El de amoniaco es tambien delicuescente; los de barita y de cal tienen el aspecto de masas gomosas no delicuescentes. Los de alúmina, de peróxido de hierro y de deutóxido de cobre son igualmente incristalizables.

Hé aqui por otra parte, los caracteres de algunas de estas sales en particular.

Lactatos de cal. Esta es una sal blanca que no exige menos de veinte y una partes de agua para disolverse á 19° del centígrado. En el agua hirviendo es muy soluble, y se deposita en gran parte por el enfriamiento en forma de coliflores, ó bajo la de agujas blancas muy cortas, que parten de un centro comun. Muchas veces la cristalizacion es confusa y se asemeja á la de azucar de uvas; contiene 19, 5 de agua de cristalizacion, cuya cantidad corresponde á 6 átomos. El alcohol caliente la disuelve en gran proporcion. Esperimenta sucesivamente la fusion acuosa y la fusion ígnea, y despues se descompone como las otras sales orgánicas.

Cuando está seca, está formada de:

1 at. ácido láctico.	909,12	65,99
1 at. cal. . .	356,00	25,84
2 at. agua. . .	112,50	8,17
	1376,62	100,00

El láctato de cal cristalizado contiene ademas 10 at. de agua que se la pueden separar. Contiene pues:

1 at. ácido láctico.	909,12	46,8
1 at. cal. . . .	356,00	18,3
12 at. agua. . .	675,00	34,9
	1940,12	100,0

Lactato de magnesia. La disolucion de esta sal concentrada á un calor suave se presenta en cristales granugientos que brillan mucho espuestos á los rayos del sol. El amoniaco en el acetato de magnesia le disuelve, descompone una parte; y forma con la otra porcion una sal doble que cristaliza en prismas aciculares inalterables al aire. Esta sal contiene agua de cristalizacion; sus cristales son ligeramente eflorescentes; y exige para disolverse veinte y cinco veces su peso de agua á 19°, 6. Se la obtiene con facilidad por doble descomposicion. Su formacion es:

1 at. ácido láctico.	909,12	56,20
1 at. magnesia. .	258,35	15,97
8 at. agua. . .	450,00	27,83
	1617,47	100,00

3016. *Lactato de manganeso.* Este cristaliza con la misma facilidad que el acetato de cobre; sus cristales, segun M. Braconnot, son unos prismas tetraedros, en los cuales dos de sus caras son mucho mas largas que las otras dos; estan terminados por unas cúpides diedras, ó biseles obtusos colocados sobre las caras adyacentes mas estrechas. Esta sal es blanca ó ligeramente rosada, y se eflorece por el contacto del aire. Su composicion es de:

1 at. ácido láctico. . . .	909,12	47,19
2 at. protóxido de maoganeso.	445,00	23,61
10 at. agua.	562,50	29,20
	1916,62	100,00

Lactato de hierro. El ácido láctico ataca vivamente á las limaduras de hierro; produce un desprendimiento de hidrógeno y forma un lactato de protó xido de hierro, que se precipita bajo la forma de agujas finas tetraédicas, poco solubles y de una gran blancura; espuesta esta sal al contacto del aire, se conserva algun tiempo, sin cambiar de color, y sin sobre-oxidarse; pero su disolucion acuosa pasa rápidamente al máximun, como las de las otras sales de hierro protoxidadas. Contiene ocho átomos de agua de cristalizacion, y por la desecacion puede perder seis lo que hace una pérdida de 19,2 de agua para 100 de sal cristalizada.

Lactato de peróxido de hierro. Esta sal es morena y delicuescente.

Lactato de zinc. Esta es blanca, y poco soluble en el agua fria y mucho mas soluble en el agua hirviendo; se presente bajo la forma de prismas de cuatro caras terminadas por cúspides truncadas oblícuamente. Esta sal contiene:

1 at. ácido láctico.	= 909,12	59,62	100
1 at. óxido de zinc.	= 503,23	33,00	
2 at. agua. .. .	= 112,50	7,38	
1 at. isctato desecado.	= 1524,85	81,90	100
6 at. agua. . . .	= 337,50	18,10	
1 at. lactato cristalizado.	= 1862,35	100,00	

Lactato de cobalto. Esta sal tiene un color rosado, se presenta en granos cristalinos, es poco soluble en el agua. Contiene ocho átomos de agua, y puede perder seis por la desecacicn, lo que hace una pérdida de 18,6 de agua para 100 de sal cristalizada. Cuando pierde estos átomos de agua su color sube por la inmersion de este líquido y se hace mas hermoso.

Lactato de niquel. Esta sal es mas soluble que la precedente, y posee un color verde manzana. Cristaliza, pero bastante confusamente para que no se puedan observar las formas que afecta.

3017. *Lactato de cobre.* Esta es una hermosa sal azul, cristaliza con la mayor facilidad bajo la forma de prismas de cuatro caras. Es eflorescente y contiene tres átomos de agua de cristalizacion ; el alcohol no la disuelve. Cuando se pone el ácido láctico en contacto con el protóxido de cobre, se forma lactato de deutóxido y cobre metálico que se precipita. La composicion de estas sales es :

1 at. ácido láctico.	=	909,12	59,9	100,0
1 at. óxido de cobre.	=	495,69	32,6	
2 at. agua. . . .	=	112,50	7,5	
Lactato desecado. .	=	1517,31	87,1	100,0
4 at. agua. . . .	=	225,00	12,9	
		1742,31		

Lactato de plomo. El lactato neutro de plomo cristaliza, cuando su disolucion ha llegado á la consistencia de jarabe, en pequeños granos brillantes, inalterables por la accion del aire. Es soluble en el alcohol, y su disolucion alcohólica deja depositar por la adicion del amoniaco, ó por el efecto de la digestion con el óxido de plomo, una sal poco soluble y básica.

Esta sal es insoluble en el alcohol, un poco soluble en el agua fria, y mucho mas en el agua hirviendo, que la abandona en gran parte, por el enfriamiento, bajo la forma de polvo de un color amarillo claro. Arde como la yesca, posee un carbon astringente, reacciona como los álcalis sobre los

colores vejetales, y su disolucion se enturbia por el ácido carbónico del aire.

Lactato de cromo. Este es incristalizable.

3018. *Lactatos de mercurio.* El de protóxido es delicuescente; se disuelve en el alcohol, se descompone pronto por la accion de este líquido, toma un olor etéreo y forma un precipitado de carbonato.

El lactato de peróxido, es rojo, delicuescente, y se le puede obtener en el estado de polvo cristalino, pero con mayor dificultad, á causa de su estremada solubilidad.

3019. *Lactato de plata.* Esta sal cuando está impura, se deseca en masa trasparente y blanda, que adquiere un amarillo verdoso, y deposita un polvo pardo cuando se la redisuelve en el agua; pero cuando está pura cristaliza en agujas muy finas y muy largas, de una blancura estremada. Es muy soluble en el agua y se altera facilmente por la acion de la luz.

3020. *Lactato de amoniaco.* Esta sal es absolutamente incristalizable. Conservándola durante un mes en el vacio seco se mantiene bajo la forma de un jarabe muy denso.

Acido benzoico.

Schecle, *Opúsculos*, tom. II, pag. 23.
Tromsdorff, *An. de quim.* tom. XI, pág. 314.
Fourcroy y Vanquelin, *An. de quim.* tom. XXXI, pág. 48.
Lecanu y Serbat, *Diario de farm.* tom. IX, pág. 89.
Robiquet y boutron-charlard, *An. de quim. y de fis.* tom. XLIV pág. 352.
Vouler y Liebig, *An. de quim. y de fis.* tom. LI, pág. 273.
Mitscherlich, *An. de quim. y de fis.* tom. LV, pág. 41.
Peligot, *An. de quim. y de fis.* tom. LVI, pág. 60.

3021. La historia del ácido benzóico apenas merecia hace algunos años detener un instante la atencion de los químicos, pero en la actualidad no se halla en el mismo caso. Habiendo salido repentinamente de la oscuridad, ha llegado á ser este ácido el objeto de las mas felices investigaciones, y ha suministrado unas reglas que sin duda alguna se generalizarán en lo sucesivo. Si se añade que el ácido benzóico se produce en un gran número de reacciones y que se encuentra enteramente formado en muchas sustancias orgánicas, se comprenderá facilmente la importancia que se debe conceder al estudio de este ácido.

Parece que el ácido benzóico existe enteramente formado, no solamente en el benjuí, del cual ha tomado su nombre, y que sirve ordinariamente para su preparacion, sino tambien en los otros bálsamos propiamente dichos. Tambien se admite su existencia, pero tal vez sin razon, en la bainilla, en las flores del melilote, en el haba tonka, y en el castoreum. Lo mas cierto es que este ácido se puede formar con el auxilio de muchos compuestos orgánicos.

Basta someter á la acion del calor el ácido particular que M. Liebig ha reconocido en la orina de los mamíferos herbívoros, y que ha llamado *ácido hipúrico*, porque se sublima ácido benzóico, y benzoato de amoniaco. El ácido hipúrico puede producir tambien ácido benzóico, bajo la influencia de los ácidos y de los álcalis.

Descomponiendo la migdalina por el ácido nítrico, se obtiene ácido benzóico.

Los ácidos poderosos forman ácido benzóico y sales de amoniaco, y los álcalis producen benzoato y amoniaco obrando sobre la benzámida.

Por último, la esencia de almendras amargas puede tras-

formarse en ácido benzóico, por la sola acion del oxígeno ó del aire, ó por el efecto de una causa oxidante cualquiera: esto merece la atencion. La accion se verifica á la temperatura ordinaria, y se hace mas rápida á la luz solar directa. La conversion es completa y proporciona inmediatamente ácido benzóico hidratado, que contiene precisamente la cantidad de agua que retiene cuando se le sublima. La presencia de una base aumenta la tendencia que la esencia tiene á convertirse en ácido benzóico, y cuando se la calienta con un álcali hidratado al abrigo del aire, el agua de este hidrato se descompone y cede su oxígeno, mientras que se desprende el hidrógeno puro.

La esplicacion de estos hechos exige el conocimiento de la composicion de la esencia de almendras amargas, y el del ácido benzóico: mas adelante volveremos á tratar sobre este punto.

3022. El ácido benzóico ha dado por el análisis los resultados siguientes.

28 at. carbono. . .	=	1071,28	74,7
10 at. hidrógeno. . .	=	62,50	4,3
3 at. oxígeno. . .	=	300,00	21,0
1 at. ácido seco. .	=	1433,78	100,0

28 at. carbono. . .	=	1071,28	69,25
12 at. hidrógeno. . .	=	75,00	4,86
4 at. oxígeno. . .	=	400,00	25,89
1 at. ácido sublimado	=	1546,28	100,00

El ácido benzóico puro, no tiene olor ni color; tiene un sabor acidulado y caliente, enteramente particular. Se funde á la temperatura de 120° y hierve á los 245. Se evaporiza con facilidad cuando se le espone á un fuego suabe, exhala vapores aun á la temperatura ordinaria, y cuando se le sublima forma agujas largas prismáticas y lustrosas.

La densidad de su vapor es igual á unos 4,27, segun mis esperimentos y los de M. Mitscherlich. Por el cálculo será igual á 4,2602, suponiéndole formado de :

7 vol.	carbono =	2,9512
3 vol.	hidrógeno =	0,2064
1 vol.	oxígeno =	1,1026
		4,2602

El agua á 100° disuelve la mitad de su peso y $\frac{1}{200}$ solamente á la temperatura ordinaria. Su disolucion concentrada en caliente, deposita por el enfriamiento cristales aciculares: en el alcohol se disuelve con mucha mayor facilidad. La esencia de trementina le disuelve en frio y sobre todo por el auxilio del calor, la disolucion saturada á 100° se convierte en masa al pasar de esta temperatura á 10°. El ácido nítrico y el sulfúrico le disuelven sin alterarle. El cloro no le ataca de ninguna manera.

3023. El ácido benzóico se puede obtener esponiendo el benjui quebrantado, á un fuego muy suabe, en un vaso de barro que tenga sobrepuesto un cono muy largo de carton agujereado en su cúspide. La base de este cono puede quedar libre, pero hay la costumbre de unirla por medio de unas tiras de papel encolado, con el borde del vaso. Esta

práctica es indudablemente la mejor. El ácido benzóico se volatiliza y condensa en forma de agujas estremadamente ligeras, sobre las paredes del cono. De tiempo en tiempo se levanta el cono y se separan estos cristales; es necesario sobre todo dirigir bien el fuego. La operacion se halla terminada cuando ya no se desprenden vapores blancos. El ácido benzóico obtenido de esta manera esparce un olor muy fuerte y agradable, semejante al del benjui. Este olor es debido á una sustancia oleosa y volatil, que le comunica al mismo tiempo un sabor acre, y que abunda en ella tanto mas cuanto peor se ha dirigido el fuego. Los vapores de este aceite son los que se esparcen en el aire, cuando se prepara el ácido benzóico por sublimacion; estos vapores irritan el pecho y escitan la tos. La presencia de este aceite no se debe despreciar en el ácido benzóico que se emplea en la medicina.

Para purgar el ácido benzóico de las impurezas que contiene, se le hace hervir con el ácido nítrico concentrado, ó bien se le introduce en el agua y se hace pasar al traves de este líquido una corriente de cloro. En seguida se le sublima á un calor muy suabe en un matraz de vidrio.

El procedimiento menos costoso para estraer el ácido benzóico del benjui, parece el siguiente. Se hace hervir el bálsamo pulverizado, con agua y cal; se forma un benzoato de cal que se disuelve, y una combinacion insoluble de resina y de cal; el licor se filtra y el ácido benzóico se precipita por el ácido hidroclórico.

Para estraer del benjui la mayor cantidad posible de ácido benzóico, ha propuesto Stoltre, el método siguiente. Se disuelve una parte de benjui reducida á polvo en tres partes de alcohol y se neutraliza exactamente la disolucion con el carbonato de sosa disuelto en una mezcla de ocho partes de

agua y tres de alcohol. A estas se añaden todavia dos partes de agua y el alcohol se separa por la destilacion. El licor acuoso que resta contiene á la resina, que se separa por medio de la decantacion ; lo restante se aparta lavando el residuo con agua pura, y se precipita el licor por el ácido sulfúrico. De esta manera se obtienen diez y ocho partes de ácido benzóico de cien partes de benjui. La destilacion produce cerca de 13 por 100.

3024. El ácido benzóico se prepara por medio de los orines de los mamíferos herbívoros, tales como el buey, el caballo, el elefante, etc, evaporando estos orines, precipitando el ácido hipúrico por el ácido hidroclórico, y descomponiendo este producto calentándole con el ácido sulfúrico.

El ácido benzóico preparado con los orines retiene un olor que recuerda su origen, lo mismo que el que se estrae del benjui que conserva el olor de este bálsamo. Tambien se le puede purificar por el cloro, por el ácido nítrico, ó bien privarle de su olor desagradable, destilándole con el benjui pulverizado : $\frac{1}{20}$ de benjui es suficiente para este objeto.

Como la esencia de almendras amargas se transforma en ácido benzóico por medio del contacto del aire, se puede en ciertos casos utilizar esta propiedad para proporcionarse facilmente el ácido benzóico bien puro.

El ácido benzóico se emplea algunas veces en medicina como estimulante ; pero esto no es con mucha frecuencia. En el estado de benzoato soluble, puede servir como el ácido succínico, para separar el manganeso de hierro. (*véase* tomo 4.° pág. 179). Parece que se emplea tambien para separar el peróxido de hierro del protóxido de este metal.

3025. *Benzoatos*. En los benzoatos neutros, el oxígeno de la base es el tercio de el del ácido. El ácido benzóico

puede formar sales con esceso de ácido, como tambien tribásicas y sibásicas.

La afinidad que une en los benzoatos el ácido á la base, es generalmente bastante débil: muchas veces basta desecarlos para que se volatilice una parte de su ácido. Sometidos á la accion del calor, sobre todo de un calor repentino, los benzoatos, principalmente los de la primera seccion, se funden y originan unos productos muy curiosos que estudiaremos mas adelante, y que ofrecen una perfecta analogía con los que producen los acetatos. Los benzoatos tienen ordinariamente un aspecto graso.

Los benzoatos disueltos producen por la accion de los ácidos un precipitado de ácido benzoico, y con las sales de peróxido de hierro forman un precipitado de un color rojo de ladrillo.

3026. *Benzoato de potasa.* Esta sal es delicuescente, y soluble en el agua y en el alcohol; su sabor es acre y salado.

Benzoato de sosa. Este forma cristales aciculares, eflorescentes, muy solubles en el agua y muy poco en el alcohol, aun cuando se halle hirviendo. Su sabor es algo dulce y picante.

Benzoato de cal. Se puede obtener esta sal haciendo digerir el benjui pulverizado, con la creta reducida á polvo muy fino: es soluble en el agua, y cristaliza en agujas brillantes. Esta sal se eflorece en un aire seco, y posee un sabor acre y algo dulce.

3027. *Benzoato de manganeso.* Este cristaliza en prismas delgados é incoloros, que no se alteran por la accion del aire; se disuelven en veinte veces su peso de agua fria, y en una cantidad mucho menor de agua hirviendo: tambien es soluble en el alcohol.

Benzoatos de hierro. El benzoato de protóxido de hierro forma unos cristales eflorescentes, solubles en el agua y en el alcohol. El benzoato de peróxido de hierro es insoluble en el agua. Se precipita en el estado de polvo de un amarillo rojizo, mucho mas voluminoso que el óxido de hierro precipitado del licor por el amoniaco. La insolubilidad de este benzoato permite el separar, por medio de un benzoato soluble bien neutro, al peróxido de hierro contenido en un líquido, en el cual se hallen en disolucion otro gran número de óxidos, tales como los de manganeso, de niquel, de zinc y aun el protóxido de hierro. El benzoato de peróxido de hierro se descompone, segun Hisinger, que es el que ha manifestado este método de separacion por el agua hirviendo, en una subsal insoluble y una sal ácida soluble. No se le debe lavar sino con el agua fria. Si se quiere disminuir el volúmen del precipitado, bastará añadir amoniaco dilatado, que se apoderará de la mayor parte de su ácido, haciendo su color mas subido.

El benzoato ácido de peróxido de hierro, es soluble y cristaliza por la evaporacion.

Benzoato de estaño. Esta sal es muy poco soluble en el agua.

Benzoato de zinc Este forma agujas eflorescentes, solubles en el agua y en el alcohol.

Benzoato de niquel. Esta sal produce cristales laminosos de un verde pálido; son eflorescentes, y muy solubles en el agua y en el alcohol.

3028. *Benzoato de antimonio.* El benzoato de antimonio forma unos cristales blancos, laminosos, inalterables al aire y solubles en el agua y en el alcohol.

Benzoato de cobre. Esta sal presenta unos cristales de un

verde subido muy poco solubles en el agua é insolubles en el alcohol.

Benzoato de plomo. Esta sal forma cristales laminosos, inalterables al aire, ligeramente solubles en el agua y bastante solubles en el alcohol. Sometidos á la accion del calor pierden la mitad de su agua, y parece que retienen la otra mitad. Esta sal entra en seguida en fusion, y se descompone á una temperatura mas elevada.

El benzoato de plomo cristalizado contiene:

1 at. ácido benzoico. . .	=	1433,78	46,95
1 at. óxido de plomo. . .	=	1394,60	45,67
4 at. agua.	=	225,00	7,38
		3053,38	100,00

Tratándole por el amoniaco, deja una sal tribásica.

3029. *Benzoato de plata.* El benzoato de plata, precipitado por doble descomposicion, toma un aspecto cristalino cuando se le diluye en el agua caliente. Esta sal aun podrá disolverse, si se la pone en cantidad suficiente. Los cristales que presenta estan en forma de hojas prolongadas y brillantes que no contienen agua.

Espuesta al fuego esta sal, se funde hinchándose, se descompone y deja plata pura; este compuesto está formado de:

1 at. ácido benzoico. . .	=	1433,78	49,70
1 at. óxido de plata. . .	=	1450,60	50,30
		2884,38	100,00

Benzona.

3030. Cuando se destila el benzoato de cal, se produce, al llegar al grado rojo, un aceite moreno y pesado que destila, y queda por residuo carbonato de cal. Este aceite contiene á la vez benzona, bicarburo de hidrógeno y naftalina.

Para separar al bicarburo de hidrógeno, se somete el producto durante mucho tiempo al calor del baño Maria. El bicarburo que hierve á 86° se desprende; cuando ya no se separa mas cantidad de esta sustancia, se continúa la destilacion á fuego descubierto, é inmediatamente se obtiene agua, y despues un aceite menos subido que el producto moreno, pero pesado como él, y que hierve á unos 250° lo menos. Esta es una mezcla de benzoato y de naftalina. No se puede estraer esta última sustancia de una manera completa; pero se separa al menos la mayor parte, por un frio de 20° bajo 0°, prolongado durante algun tiempo. La naftalina cristaliza, y la benzona que queda líquida se separa facilmente por medio de una pipeta.

La benzona es un aceite algo espeso, incoloro cuando está puro, pero ordinariamente amarillento; su olor, aunque empirreumático, no tiene nada de desagradable. Es mas ligero que el agua; hierve á los 250°: por lo tanto, se destila á una temperatura mas alta que el ácido benzoico.

Resiste á la accion del ácido nítrico y de la potasa; pero el ácido sulfúrico la colora en pardo, aun en frio, y la descompone completamente. El cloro, aun á la luz difusa, produce con ella ácido hidroclórico y un producto cristalizado.

La benzona contiene:

C^{26} —	994,7	86,5
H^{10} —	62,5	5,4
O —	100,0	8,1
	1157,2	100,0

Facil es advertir que la reaccion que convierte al benzoato de cal en benzona, es precisamente de la misma naturaleza que la que convierte al acetato de cal en acetona.

En efecto, si se toma

$C^{28} H^{10} O^{3} + Ca O$ benzoato de cal,

Y se estrae. . . $C \quad O + Ca O$ carbonato de cal,

Resta. . . . . $C^{26} H^{10} O$ benzona.

Con respecto á la naftalina que acompaña á la benzona, es facil esplicar su produccion. Supongamos, por ejemplo, que la benzona, sometida á la accion de la cal, pierde lo restante de su oxígeno: sirviendo este tambien para formar el ácido carbónico, se tendrá:

$C^{26} H^{10} O$ benzona.

$C \quad O$ ácido carbónico.

$C^{25} H^{10}$ naftalina.

La produccion de bicarburo de hidrógeno no se esplica con menos facilidad. Como el benzoato de cal contiene agua, es necesario suponer que esta agua interviene en la reaccion. De esta manera se obtiene:

$$C^{28} H^{10} O^{3} + H_2 O.$$

Que perdiendo... $C^4 \quad O^3 \quad O = C^4 O^4$ ácido carbónico,

Resta. . . . . . $C^{24} H^{10} + H^2 = C^{24} H^{12}$ bicarburo de hidrógeno.

Todos estos hechos han sido observados por M. Peligot al mismo tiempo. M. Mitscherlich ha observado que destilando el ácido benzoico con tres ó cuatro veces su peso de cal apagada, se obtiene bicarburo de hidrógeno puro. Esto no exige otra esplicacion segun lo precedente.

Benzoila.

3031. Los señores Vohler y Liebig han dado el nombre de benzoila á un radical hipotético, que yo comparo al óxido de carbono, al cual se asemeja por sus principales reacciones. Este cuerpo estará formado de:

$$C^{28} H^{10} O^{2}.$$

Aunque la existencia de semejante radical no ha sido probada, los hechos siguientes son tan fáciles de esponer, que adoptaremos completamente este lenguaje. La benzoila no se conoce en su estado de pureza. Su hidruro existe en la esencia de almendras amargas ó en el aceite del laurel cereza, combinada con el ácido hidrociánico, que se presenta en cantidades constantes. Este hidruro es el que se debe procurar desde luego, porque sirve de base á todas las preparaciones benzóilicas.

3032. *Hidruro de benzoila.* La esencia del laurel cereza

y la de las almendras amargas, posee la composicion siguiente:

$$(C^{28}\ H^{10}\ O^{2},\ H^{2}) + Ca\ Az^{\frac{1}{2}}\ H^{\frac{1}{2}}.$$

El último término de esta fórmula representa al ácido hidrociánico que es necesario estraer. Por lo regular se opera sobre el aceite de almendras amargas.

Este aceite se mezcla con el hidrato de potasa y una disolucion de cloruro de hierro; despues de haber agitado fuertemente la mezcla, se la somete á la destilacion. Todo el aceite pasa con el agua, pero privado enteramente de ácido hidrociánico. Se separa del agua por medio de una pipita, y se le rectifica de nuevo sobre cal apagada que se haya calentado recientemente hasta el grado rojo.

El aceite privado de agua y de ácido hidrociánico ó benzoico que se obtiene de esta manera, es perfectamente incoloro y claro: este es el hidruro de benzoila. Tiene la propiedad de refractar la luz con mucha fuerza. Su olor difiere poco del que posee el aceite primitivo; su sabor es abrasador y aromático; su densidad es de 1,043; su punto de ebullicion pasa de 200°. Se inflama facilmente, y arde con una llama blanca y fuliginosa.

Este aceite no se descompone al pasar al través de un tubo de vidrio enrojecido al fuego. Así, por la accion del aire, como por la del oxígeno húmedo ó seco, se convierte completamente en ácido benzoico cristalizado. Esta conversion es mucho mas rápida bajo la influencia de la luz solar, y principia al cabo de algunos instantes. Por la accion del aire y bajo la influencia del agua y de la potasa, se obtiene benzoato de esta base. Si se hace este esperimento sobre el mercurio, se advierte por la ascension del metal que hay absor-

cion de oxígeno. No se altera por los álcalis anhidros; pero los hidratos de estos álcalis se conducen de otro modo. Calentándolo fuera del contacto del aire, con el hidrato de potasa, se forma benzoato de potasa y se desprende hidrógeno puro.

Si se pone este hidruro en contacto con una disolucion alcohólica de hidrato de potasa, ó en el alcohol saturado de gas amoniaco, se disuelve inmediatamente, y se produce, si se tiene el cuidado de evitar el acceso del aire, un benzoato que se precipita en hojas cristalinas, tan luego como se añade la potasa. Vertiendo agua sobre el todo, se disuelve la sal y se separa un cuerpo oleaginoso que todavia no ha sido estudiado.

El hidruro de benzoila se disuelve sin alteracion en los ácidos nítrico y sulfúrico concentrados. Calentando la última de estas disoluciones, adquiere un color rojo de púrpura, que cambia despues en negro, dejando desprender ácido sulfuroso.

Obrando el cloro y el bromo sobre este cuerpo, producen nuevos compuestos. Este hidruro contiene:

C^{28} =	1071,28	79,57
H^{12} =	75,00	5,56
O^{2} =	200,00	14,87
	1346,28	100,00

3033. *Cloruro de benzoila.* Haciendo pasar cloro seco al través del hidruro de benzoila, se calienta el líquido con mucha fuerza; hay una absorcion de gas, y un desprendimiento de ácido hidroclórico. Tan luego como la formacion de es-

te ácido se detiene, el líquido se colora en amarillo á causa del cloro que que queda en disolucion ; mas por una simple ebullicion se desaloja el gas que se halla en esceso. Aunque se haga hervir el líquido, y la corriente de gas pase á él todavia, llega sin embargo una época en que no se advierte el menor desprendimiento de ácido hidroclórico ; el cloruro de benzoila queda entonces puro en el vaso.

Este cloruro es un líquido claro como el agua; su densidad es de 1,196. Tiene un olor particular estremadamente penetrante, y se asemeja al del rábano. Su punto de ebullicion es muy elevado; es inflamable, y arde con una llama fuliginosa y guarnecida de verde.

Este cuerpo ocupa siempre el fondo del agua sin disolverse en este líquido. Despues de un tiempo bastante prolongado ó auxiliado por la ebullicion, se descompone sin embargo enteramente, produciendo ácido benzoico cristalizado y ácido hidroclórico. La misma descomposicion esperimenta cuando se le abandona mucho tiempo á la accion del aire húmedo. Facilmente se concebirá que si se hace pasar cloro gaseoso á una mezcla de hidruro de benzoila y de agua, el aceite desaparecerá y dejará una masa cristalina de ácido benzoico. El cloruro de benzoila puede ser destilado sobre la barita ó la cal anhidra sin alterarse.

Calentándole con un álcali y con el agua, produce este cloruro instantáneamente un cloruro metálico y benzoato de potasa.

El cloruro de benzoila contiene:

2 at. de carbono. . . .	=	1070,18	60,02
10 at. de hidrógeno. . .	=	62,50	3,51
2 at. oxígeno.	=	200,00	11,55
2 at. cloro.	=	442,64	24,92
		1775,32	100,00

El cloruro de benzoila, bajo la influencia del calor, disuelve al fósforo y al azufre, y estos cuerpos se separan por el enfriamiento en forma de cristales. Este cloruro se mezcla en todas proporciones, sin producir reaccion, con el carbono y con el azufre; pero en contacto con el cloruro de fósforo sólido se calienta con mucha fuerza, produce el fósforo líquido, y un cuerpo oleoso de un olor penetrante que no se ha examinado todavia.

El cloruro de benzoila se mezcla en todas proporciones con el alcohol; la mezcla se calienta poco á poco, y al cabo de algunos minutos de calor se aumenta hasta el punto de entrar el líquido en ebullicion; entonces se desprenden vapores espesos de ácido hidroclórico. Terminada la reaccion y añadiendo agua, se separa el éter benzoico, cuya produccion se esplica con mucha facilidad.

Si se trata el cloruro de benzoila por un bromuro, un ioduro, un sulfuro ó un cianuro, se verifica un cambio de elementos; por un lado se forma un cloruro metálico, y por otro una combinacion de benzoila con el bromo, el iodo, el azufre ó el cianógeno; esta es proporcional al cloruro de benzoila.

3034. *Bromuro de benzoila.* Esta combinacion se produce inmediatamente, mezclando el hidruro de benzoila con el bromo. La mezcla se calienta y deja desprender espesos

vapores de ácido hidrobrómico. Esponiéndola á la accion del calor se consigue espulsar este ácido, así como al bromo que se encuentra en esceso.

Este bromuro forma una masa blanda, semi-líquida á la temperatura ordinaria, llena de hojas anchas cristalizadas y de un color moreno. Se funde á un calor suave, produciendo un líquido amarillo que tira á pardo. Posee un olor análogo al del cloruro, pero mucho mas débil y un poco aromático. Esponiéndole á la accion del aire, esparce algunos vapores; pero estos se hacen muy intensos por el auxilio del calor. A este cuerpo es inflamable, y arde en una llama clara y fuliginosa.

El agua le descompone, pero con mucha lentitud; calentándole bajo este líquido, conserva el aspecto de un aceite pardusco. Esponiéndole á una larga ebullicion, se descompone en ácido hidrobrómico y en ácido benzoico.

En el alcohol y en el éter se disuelve facilmente sin descomponerse; se separa de estos líquidos por la evaporacion, bajo la forma de una masa cristalina.

Este bromuro debe contener:

C^{28} =	1071,28	46,34
H^{10} =	62,50	2,70
O^2 =	200,00	8,65
Bz^2 =	978,30	42,31
	2312,08	100,00

3035. *Ioduro de benzoila.* Parece que este compuesto no puede obtenerse por la accion del iodo sobre el hidruro de benzoila; pero se le obtiene facilmente, calentando el io-

duro de potasio con el cloruro de benzoila. Este cuerpo se destila bajo la forma de un líquido moreno, que al enfriarse se convierte en una masa cristalina del mismo color; esta retiene al iodo en disolucion. En el estado de pureza es incoloro, cristaliza en tablas, que se funden facilmente ; pero siempre se descompone, desprendiendo un poco de iodo. No difiere del compuesto precedente, por su olor, por su accion sobre el agua y el alcohol, y por la combustibilidad.

Este ioduro debe contener:

C^{28} =	1071,28	36,77
H^{10} =	62,50	2,14
O^{2} =	200,00	6,86
I^{2} =	1579,50	54,23
	2913,28	100,00

3036. *Sulfuro de benzoila.* Este se obtiene destilando el cloruro de benzóila con el sulfuro de plomo bien pulverizado. Se presenta bajo la forma de un aceite, que se trasforma en una masa blanda, amarilla y cristalina. Posee un olor desagradable que recuerda el del azufre. Parece que no se descompone haciéndole hervir con el agua. Cuando se le trata por una disolucion hirviendo de potosa cáustica concluye por producir con mucha lentitud, benzoato de potasa y sulfuro de potasio. Es inflamable, arde con una llama clara, fuliginosa, y produce ácido sulfuroso; el alcohol no le descompone.

Este sulfuro debe contener :

C^{28} =	1071,28	69,77
H^{10} =	62,50	4,06
O_2 =	200,00	13,03
S =	201,16	13,14
	1534,94	100,00

3037. *Cianuro de benzoila.* El hidruro de benzoila puede disolver cierta cantidad de cianógeno y adquirir su olor: pero no se forma ninguna cantidad de cianuro. Este se obtiene destilando el cloruro de benzoila sobre el cianuro de mercurio. En este caso se volatiliza bajo la forma de un aceite de color amarillo de oro, y en el baso destilatorio queda por residuo cloruro de mercurio.

El cianuro de benzoila en el estado de pureza y acabado de rectificar, es un líquido incoloro; pero inmediatamente vuelve á tomar su color amarillo. Su olor fuerte y penetrante escita las lágrimas; tiene una analogía, aunque poca, con el aceite de canela. Su sabor es mordiente y algo dulce; el gusto que deja es el del ácido hidrociánico.

Este cuerpo es mas pesado que el agua, se precipita en el fondo de este líquido como un aceite y se trasforma prontamente en ácido benzoico y en ácido hidrociánico. Si se deja una gota estendida y de manera que se sostenga á la superficie del agua, se la encuentra al dia siguiente convertida en cristales irradiados de ácido benzoico. Haciéndole hervir con el agua se trasforma inmediatamente en ácido benzoico y en ácido hidrociánico. El cianuro de benzoila es inflamable; arde con una llama blanca muy fuliginosa.

Este cuerpo debe contener :

C^{32}	=	1224,32	73,05
H^{12}	=	75,00	4,47
O^{2}	=	200,00	11,93
Az^{2}	=	177,02	10,55
		1676,34	100,00

Benzamida.

3038. Haciendo pasar sobre cloruro de benzoila puro gas amoniaco seco, se produce una grande elevacion de temperatura, el gas queda absorvido y el líquido se convierte en una masa blanca y sólida, formada de una mezcla de sal amoniaco y de un nuevo cuerpo, al cual los Sres. Vohler y Liebig han dado el nombre de *benzamida* á causa de su grande analogia con el oxámido.

Es muy dificil el saturar completamente el cloruro de gas amoniaco, porque la masa sólida que se produce desde el principio de la accion no tarda en preservar á lo restante del líquido del contacto del amoniaco; hay por lo tanto una precision de retirar muchas veces la masa del vaso y esprimirla para someter de nuevo á la accion del gas la porcion que no ha sido atacada por este.

Para aislar á la benzamida, se lava desde luego con agua fria la masa blanca que se obtiene; despues se disuelve en el agua caliente la benzamida que queda y se la deja cristalizar.

Si no se ha desecado perfectamente el gas amoniaco por el hidrato de potasa, el gas húmedo y el cloruro de benzoila orman una cantidad correspondiente, y se pierde una cantidad proporcional de benzamida.

Cuando el cloruro no ha quedado saturado de gas amoniaco, se descompone en el agua caliente la benzamida que se habia formado, y esta descomposicion se verifica en su totalidad ó en parte, segun la proporcion de cloruro de benzoila que ha quedado libre, y la cantidad de ácido hidroclórico y benzoico que resultan.

Por último, cuando el cloruro de benzoila que se ha empleado conserva un poco de cloro en disolucion, el amoniaco forma un cuerpo oleoso de un olor aromático y análogo al del aceite de almendras. La benzamida que se obtiene se funde como un aceite antes de disolverse en el agua caliente. Esta sustancia se separa de nuevo de la disolucion en forma de gotas oleosas que al cabo de algun tiempo se solidifican.

La benzamida pura al cristalizar, presenta un fenómeno notable. Si se enfria repentinamente su disolucion en el agua hirviendo, se deposita en forma de cristales brillantes como el clorato de potasa. Si por el contrario, la disolucion concentrada se enfria con lentitud, todo el líquido se convierte en una masa blanca que se compone de cristales en forma de agujas del aspecto de la seda, como los de la cafeina. Uno ó muchos dias despues, y muchas veces al cabo de algunas horas, se advierte que se forman en la masa algunas cabidades grandes, que contienen uno ó muchos cristales bien determinados, formados á espensas de los cristales anteriores que tienen el aspecto de la seda. Esta trasformacion se comunica bien pronto á toda la masa. La benzamida cristaliza en un prisma recto romboidal, cuyos ángulos agudos estan truncados longitudinalmente por una superficie en la cual se perciben algunas capas paralelas. Los cristales tienen un brillo nacarado, son trasparentes y nadan sobre el agua como si fueran untuosos.

La benzamida se funde á la temperatura de 115°, en un líquido claro, que al enfriarse, se convierte en una masa cristalina compuesta de hojas confusas. Calentándola á una temperatura muy elevada entra en ebullicion y se destila sin alteracion alguna. Su vapor huele un poco al aceite de almendras; se inflama facilmente y arde con una llama fuliginosa.

La benzamida cristalizada es casi insoluble en el agua fria; por el contrario se disuelve con mucha facilidad en el alcohol. El éter hirviendo la disuelve tambien y se la puede obtener en cristales regulares.

La benzamida puesta en contacto con la potasa cáustica á la temperatura ordinaria, no produce la menor señal de amoniaco. Su disolucion á la temperatura ordinaria, no se ha precipitado ni con las sales de hierro, ni con ninguna sal metálica; pero haciéndola hervir con una disolucion de potasa cáustica se produce un fuerte desprendimiento de amoniaco y de benzoato de potasa.

La benzamida disuelta en un ácido poderoso hirviendo, desaparece y produce mucho ácido benzoico, y una sal de amoniaco. Empleando el ácido sulfúrico concentrado, se sublima el ácido benzoico que se forma.

Por la simple ebullicion en el agua no se verifica esta descomposicion de la benzamida en ácido benzoico y en amoniaco.

La benzamida contiene :

28 at. carbono	=	1070,11	69,73
14 at. hidrógeno	=	87,36	5,69
2 at. azoe	=	177,03	11,53
2 at. oxígeno	=	200,00	13,05
		1534,50	100,00

La benzamida puede por lo tanto representarse por $C^{28} H^{10} O^{2} + Az^{2} H^{4}$ que descomponiendo $H^{2} O$ pueden dar ácido benzoico $C^{28} H^{10} O$ y amoniaco $Az\,2\,H$, enteramente como el oxámido. Si se calienta la benzamida con un esceso de barita cáustica entra como en fusion. La barita parece que se cambia en hidrato, se desprende amoniaco y al mismo tiempo se destila un producto oleoso, incoloro, mas ligero que el agua é insoluble en este líquido. Posee un olor aromático y dulce, análogo al del cloruro de carbono, y se distingue por un sabor dulce casi azucarado, que le es particular. Este aceite arde con una llama clara, no altera los alcalis cáusticos ni los ácidos concentrados; se puede fundir en él el potasio á un calor suave.

La misma sustancia se desenvuelve en gran cantidad, sin estar acompañada de amoniaco cuando se funde la benzamida con el potasio; este parece que se cambia totalmente en cianuro de potasio.

Si se calienta la benzamida en vapor en un tubo estrecho y caliente hasta el grado rojo, se descompone en pequeña cantidad, y sin que se deposite la menor señal de carbon. La mayor parte pasa sin descomponerse, mezclada con cierta cantidad del aceite dulce de que acabamos de hablar.

Benzoina.

3039. Este cuerpo indicado ya por Stange se conocia en las obras de química bajo el nombre de alcanfórida, ó de alcanfor de aceite de almendras amargas.

Se forma en ciertas circunstancias en el aceite de almendras; se obtiene rectificando el aceite con la potasa cáustica, y permanece á la superficie de la potasa. El aceite de

almendras puesto en contacto con la potasa cáustica en disolucion concentrada y al abrigo del aire, se encuentra al cabo de algunas semanas convertido en una masa de benzoina. Tambien se le puede preparar disolviendo el aceite de almendras en el agua, hasta la completa saturacion, y mezclando con la disolucion un poco de potasa cáustica. Al cabo de algunos dias la benzoina empieza á depositarse en forma de agujas cristalinas y desenvueltas.

En estos diferentes casos se obtiene la benzoina mas ó menos teñida de amarillo. Disolviéndola en el eter hirviendo, tratándola por el carbon animal y haciéndola cristalizar despues muchas veces, se la puede obtener perfectamente pura é incolora.

La benzoina produce cristales trasparentes, muy brillantes y de forma prismática. No tiene olor ni sabor; se funde á 120°, en un líquido incoloro, que se trasforma de nuevo en una masa de cristales irradiados; calentándola á una temperatura mas elevada, hierve y se destila, se inflama fácilmente y arde con una llama clara y fuliginosa.

Este cuerpo es insoluble en el agua fria, y se disuelve en pequeña cantidad en la caliente, separándose de este líquido en forma de agujas cristalinas. El alcohol disuelve tambien mayor cantidad de este cuerpo en caliente que en frio.

La benzoina no es atacada ni por el ácido nítrico ni por la disolucion hirviendo de hidrato de potasa; el ácido sulfúrico, por el contrario, produce una disolucion azul violeta que no tarda en volverse parda, y que toma cuando se la calienta un color verde subido; pero entonces se desprende ácido sulfuroso, y la masa se trasforma bien pronto en su totalidad en un color negro.

Las propiedades de este cuerpo presentan, por lo tanto, poco interés; pero su composicion le hace muy notable. Contiene:

C^{28}	=	1071,28	79,079
H^{12}	=	75,00	5,688
O	=	200,00	15,233
		1346,28	100,000

Aquí se advierte que es isomérico con el hidruro de benzoila.

Cuando se pone en contacto esta sustancia con el bromo se calienta hasta la ebullicion, y se desprende mucho ácido hidro-brómico. Despues de haberle espulsado por el calor, como tambien el esceso de bromo, se encuentra la benzoina trasformada en un líquido moreno y espeso, que tiene el olor del bromuro de benzoila, pero que no se solidifica como este. Si el agua hirviendo le descompone, parece no verificarlo sino con una lentitud estremada. La disolucion de potasa cáustica le ataca, pero con mucha dificultad. Añadiendo ácido hidroclórico á esta disolucion alcalina, se depositan unos cristales que no parecen de ácido benzóico, pero que no pueden ser tampoco de la benzoina alterada, puesto que se disuelve fácilmente en la potasa.

Se ha intentado inútilmente el cambiar la benzoina en hidruro; sin embargo, fundiéndola con el hidrato de potasa ha producido como el ácido benzóico y un desprendimiento de gas hidrógeno. La disolucion alcohólica de la potasa, se colora en púrpura, disolviendo la benzoina que se separa de nuevo en una masa compuesta de hojas cristalinas.

Tratando por el agua á esta disolucion alcohólica, produce un líquido lechoso que calentándole y dejándole enfriar, deja depositar unos grupos de cristales en forma de agujas, que no son otra cosa que la benzoina pura.

Acido hipurico.

Rouell, *Diario de Med.* 1777.

Fourcroy y Vauquelin, *Ana. del Museo*, tom. II, página 431, y *An. de quim.*, tom. XLIX, pag. 311.

Chevreul, *An. de quim.*, tom. LXVII, pag 302.

Giese, *Mem. de la sociedad imp. de los natur. de Moscovo*, tom. II, pag. 25.

Liebig, *An. de quím. y de fis.*, tom. XLIII, pag. 188.

J. Dumas y E. Peligot, *An. de quím. y de fis.* tomo LVII.

3040. Habiendo reconocido Rouell la existencia ó la formacion del ácido benzóico en la orina del caballo, generalizó despues esta existencia en la orina de todos los mamíferos herbíboros. Despues Schéele, Fourcroy y Vauquelin, M. Thenard y Proust, han demostrado que este mismo ácido se encuentra en la orina de los niños. En los últimos tiempos ha sometido M. Liebig este ácido á un nuevo examen, y se ha asegurado que se habia desconocido un ácido azoado particular que existe realmente en la orina, y que se convierte con mucha facilidad en ácido benzóico. A este ácido azotato ha dado el nombre de *ácido hipúrico.*

La orina del caballo es la que se emplea comunmente para obtener este ácido. Esta orina concentrada, mezclada con un ligero esceso de ácido hidroclórico, produce al cabo de

algun tiempo un precipitado cristalino, de un color amarillo moreno, y de un olor particular desagradable, que no se le puede quitar por simples cristalizaciones. A este producto se le hace hervir con carbon animal, hasta que el licor filtrado quede enteramente sin color. Por el enfriamiento se separan unos prismas bastante gruesos, blancos, semitrasparentes y frágiles que constituyen al ácido hipúrico puro.

Este ácido se funde por la accion del calor, se descompone y adquiere un color negro; al mismo tiempo se sublima el ácido benzoico; se desprende un olor de almendras amargas y queda por residuo mucho carbon poroso. Cuando el ácido no está muy puro, el sublimado se tiñe de un hermoso color violeta. Mezclado y caliente con cuatro veces su peso de hidrato de cal, deja desprender mucho amoniaco, y un aceite volátil.

El ácido sulfúrico disuelve fácilmente al ácido hipúrico sin ennegrecerle á la temperatura de 120°; el agua le precipita de esta disolucion sin alteracion alguna. Calentándole con el ácido sulfúrico á una temperatura superior á los 120°, se obtienen á la vez los ácidos sulfuroso y benzoico. El ácido hipúrico se disuelve con la misma facilidad con el ácido nítrico; mas por el calor de la ebullicion se convierte enteramente en ácido benzoico, aunque apenas se desprenden algunas señales de ácido nitroso y de ácido carbónico. Se disuelve en el ácido hidroclórico caliente, y cristaliza por el enfriamiento con todas sus propiedades. Una disolucion acuosa de cloro no le ataca, haciéndole hervir con un gran esceso de cloruro de cal, se convierte en ácido benzóico.

Ya hemos visto que el ácido hipúrico seco se funde y descompone por el calor, que se forma un sublimado cristalino, y que queda una gran cantidad de carbon poroso y

brillante. Este sublimado puede servir para la preparacion del ácido benzóico.

Se le disuelve en agua caliente; la disolucion contiene amoniaco; hirviéndola con la cal, filtrada y mezclada con el ácido hidroclórico, produce por el enfriamiento unas hojas cristalinas blancas y brillantes de ácido benzóico.

Fourcroy y Vauquelin han propuesto para dar el olor del benjuí al ácido benzóico que se estrae de la orina de los animales, el sublimarle con media parte de resina de benjuí.

3041. El ácido hipúrico anhidro (1), tal cual existe en el hipurato de plata, parece estar compuesto de

C^{36}	—	1377,36	63,93
H^{16}	—	100,00	5,64
Az^{2}	—	177,02	8,21
O^{5}	—	500,00	32,22
		2154,38	100,00

El ácido hipúrico cristalizado tiene ademas 2 átomos de agua y contiene :

(1) Segun Mr. Liebig, el acido hipúrico será anhidro por sí mismo, y no perderá agua al unirse á las bases. El hipurato de plata contendrá:

Acido — 61,0
Base — 39,0

La fórmula del ácido, estando, bien sea en el estado libre, bien en el de sal, será, $C^{36} H^{18} Az^{2} O^{6}$, es decir, la que hemos dado Mr. Peligot y yo para el ácido libre.

C^{36}	—	1377,36	66,76
H^{18}	—	112,50	4,96
Az^{2}	—	177,02	7,80
O^{6}	—	600,00	26,48
		2266,88	100,00

Fourcroy y Vauquelin, Schele y otros muchos químicos han descococido el ácido hipúrico, considerando al ácido de las orinas como ácido benzóico. Yo creo que esta circunstancia no es fortuita y que es debida á que la orina de diversos caballos tratada del mismo modo suministra unas veces ácido benzóico y otras ácido hipúrico,

Esto no me sorprenderia si el primero de estos accidentes se hallará algunas veces enteramente formado en los orines.

M. Liebig no ha podido por otra parte, obtener la menor señal del ácido benzóico en el alimento de los caballos cuya orina ha examinado.

3042. Hipuratos. El ácido hipùrico disuelve fácilmente á la mayor parte de los óxidos metálicos. Sus combinaciones solubles precipitan á las disoluciones de peróxido de hierro en un color de moho y á los nitratos de plata y de protóxido de mercurio en forma de copos blancos gaseosos.

Hipurato neutro de amoniaco. Este no cristaliza sino con mucha dificultad; pero la sal ácida lo hace fácilmeute. Evaporando la sal neutra exhala amoniaco. Calentándola hasta sequedad, se funde y adquiere un color rosado; disolviendo el residuo en el agua caliente, produce por el enfriamiento unos cristales del mismo color, que se conducen como el ácido hipurico.

Hipuratos de potasa, de sosa y de magnesia. Estos son muy solubles y cristalizan con mucha dificultad.

Hipurato de barita y de estronciana. Haciendo hervir el ácido hipúrico con el carbonato de barita, se obtiene un líquido de una reaccion alcalina y que se convierte en jalea por la evaporacion; dejándole enfriar se presenta en masas cónicas, de un color blanco como la porcelana, que cambian completamente en rojizo al cabo de poco tiempo. Esta masa blanca bien seca en la máquina neumática, se funde por medio de un calor suave, sin disminuir de peso, y produce un líquido claro, que por el enfriamiento se convierte en un vidrio diáfano.

Si se disuelve esta sal básica en el agua, y se la añade ácido acético dilatado, hasta la reaccion ácida, se obtienen por la evaporacion unas hojas blancas y transparentes de hipurato neutro de barita.

Hipurato de cal. Este se prepara calentando el ácido con el carbonato de cal; cristaliza por el enfriamiento, en prismas romboédricos, y por la evaporacion en unas hojas largas y lisas. La sal se disuelve en diez y ocho partes de agua fria ó en seis partes de agua hirviendo; su sabor es amargo y picante.

Hipurato de plomo. Calentando el óxido de plomo con el agua y con el ácido hipúrico, se disuelve en parte, y otra parte forma una masa tenaz que queda sobre el fondo del vaso, que se descompone y ennegrece fácilmente sobre el agua. La porcion disuelta es una sal básica que por la evaporacion forma en la superficie del líquido una película tenaz y lisa; esta cuando se halla suficientemente concentrada se trasforma en una masa blanca.

La sal neutra se obtiene mezclando una disolucion ca-

liente de una sal de plomo con un hipurato. Por el enfriamiento se separa en cristales que tienen la forma de agujas y el aspecto de la seda, y que por la desecacion se hacen muy tiernos y toman un brillo nacarado; en el aire seco se vuelven opacos y blancos estos cristales. La sal se disuelve en cinco ó seis partes de agua fria.

Hipuratos de cobre, de cobalto y de niquel. Las sales de cobalto y de niquel no se precipitan por el ácido hipúrico. El carbonato de cobalto se disuelve fácilmente en este ácido, y la disolucion concentrada produce unas agujas rosadas, que contienen agua de cristalizacion. El carbonato y el hidrato de óxido de cobre, son muy solubles en el ácido hipúrico. La sal cristaliza en agujas azules, reunidas en forma de rayos; á una temperatura elevada pierde el agua de cristalizacion y adquiere un color verde.

Las sales del oxidulo de manganeso, del óxido de mercurio y del de aluminio, no cambian por los hipuratos solubles.

Hipuratos de plata. Mezclando las disoluciones concentradas de hipurato de potasa y de nitrato neutro de plata, se obtiene un depósito blanco, cuajado, de hipurato neutro de plata. Si se mezclan las disoluciones dilatadas, la sal de plata cristaliza al cabo de algunas horas en forma de hermosos penachos. Esta sal se altera por la luz. Está formada de:

Acido hipúrico. .	2154,38	59,75
Oxido de plata. .	1451,60	40,25
	3605,98	100,00

ACIDO SUCCINICO.

Pott, *Mem. de la Acad. de Berlin*, 1753, pag. 51.
Guyton-Morveau, *An. de quím.*, tom. XXIX, pag. 161.
Robiquet y Colin, *An. de quím. y de fís.*, tom IV, pagina 326.
Berzelius, *An. de quím.*, tom. XCIV, pag. 187.
Lecanu y Serbat, *Diar. de farm.*, tom. VIII, pag. 541.
Felix D'Arcet, *observaciones inéditas.*

3043. La grande analogía que existe entre el ácido succinico y el ácido benzóico, nos obliga á aproximarlos aun cuando su composicion difiere mucho. Unos radicales muy diversos por la relacion de sus principios, pueden, sin embargo, asemejarse en el fondo por sus propiedades, si el sistema de union de sus elementos es el mismo.

Así en el estudio de los cuerpos, la reunion de sus propiedades debe determinar mejor su clasificacion por familias, que la naturaleza ó las proporciones de los elementos que los constituyen. Los dos ácidos de que se trata, aunque muy aproximados por sus propiedades, solo existe en efecto, un punto de comun entre ellos; así como con la mayor parte de los ácidos vegetales; este punto consiste en que en su composicion entran 3 átomos de oxígeno.

El ácido succinico anhidro ha sido obtenido por M. D'Arcet, y está formado de:

8 at. carbono. . . .	= 305,76	ó bien	48,48
4 at. hidrógeno. . .	= 24,96		3,96
3 at. oxígeno. . . .	= 300,00		47,56
1 at. aci. succinico anh.	= 630,72		100,00

El ácido succinico cristalizado por su disolucion en el agua contiene siempre:

1 at. aci. succínico anh.	630,72	ó bien	84,87
2 at. agua.	112,48		15,13
	743,20		100,00

8 at. carbono. . .	305,76	41,1
6 at. hidrógeno. .	37,50	5,0
4 at. oxígeno. . .	400,00	53,9
	743,26	100,0

3044. El ácido succinico existe aunque en cantidad muy pequeña, en las resinas de los coníferos. En el succino ó ambar amarillo cuya resina le ha dado su nombre, existe en mucha mayor abundancia. El ácido succinico se estrae por destilacion, y como se sublima mucha cantidad cuando se tuesta el succino para la preparacion de los barnices, con el objeto de hacerle mas soluble en el alcohol y en los aceites grasos se aprovecha esta produccion.

Para la preparacion del ácido succino se reservan los pedazos de succino que son demasiado pequeños para labrarlos como hornamento. Se los somete á la destilacion en un aparato que puede consistir en una retorta de vidrio, una alargadera y un recipiente tubulado. La resina se funde y suministra desde luego una agua amarillenta muy cargada de ácido acético, despues un aceite empirreumático y ácido succinico, del cual una parte cristaliza sobre las paredes del aparato, mientras la otra se disuelve en el líquido. Durante este tiempo la materia se hincha considerablemente; en seguida

llega un momento en que se baja repentinamente. Entonces es necesario detener la operacion porque ya no se destilará ácido succínico, sino un aceite espeso muy coloreado que manchará el producto obtenido. Despues de este se producirá un aceite mas fluido, y al fin de la destilacion aparecerá una materia amarilla cerosa que se produce en la destilacion de todas las demas resinas y materias análogas, y que no ha sido objeto de un estudio particular.

Cuando se quiere operar un poco en grande, es necesario modificar el aparato, que consiste entonces en un cilindro de cobre que se calienta sobre el baño de arena. Un capitel de cobre sirve para conducir los productos á un balon de vidrio.

De 16 onzas de succino, se obtiene media onza de ácido succínico, tres de aceite, y diez onzas y media de resina de succino tostada y á propósito para la fabricacion de los barnices.

Cuando se quiere obtener ácido succínico esclusivamente, se emplea otro procedimiento mas sencillo, que consiste en tostar durante una hora á un fuego suave, el succino reducido á polvo grosero, rocearlo con ácido sulfúrico, y destilar en seguida este producto.

Tostando en un barreño treinta y seis onzas de succino, rociado con tres onzas de ácido sulfúrico dilatado primeramente en tres onzas de agua, y sometiendo la masa á la destilacion en el baño de arena, se obtienen dos onzas de ácido succínico cristalizado, mezclado con un poco de aceite volátil.

Es necesario añadir al recipiente un tubo encorvado que se introduzca en el agua, á fin de dar paso al gas ácido sulfuroso que se desprende. La resina se pierde en esta operacion.

El ácido succínico se puede purificar disolviéndole en el

doble de su peso de ácido nítrico, y evaporando el licor hasta sequedad en una retorta. El resíduo se lava con un poco de agua á 0° para estraer el ácido nítrico que el calor no ha podido espulsar; por este medio queda puro el ácido succínico. En seguida se le vuelve á tratar por el agua y se le hace cristalizar.

Apesar de que se emplea algunas veces el método precedente, se prefiere el que sigue, cuando se trata un poco en grande, la purificacion del ácido succínico. En este caso se tratan separadamente los cristales y la parte líquida.

A la mezcla de las materias oleosa y acuosa, se añade carbonato de amoniaco; entonces se desprende ácido carbónico y se forma succinato de amoniaco. Como el aceite no se deja mojar bien por la disolucion de carbonato de amoniaco, se necesitan algunas horas para que el ácido que contiene en disolucion se una al amoniaco. A la disolucion se la evapora hasta la consistencia de jarabe, se desprende mucho aceite, y por el enfriamiento se forman unos cristales de succinato-ácido de amoniaco. A estos cristales se los deja escurrir, se los redisuelve y se hace hervir su disolucion con carbon animal. En seguida se neutraliza el licor ácido por medio de un poco de amoniaco, se vierte en el acetato de plomo, se trata el precipitado de succinato de plomo que se produce por el hidrógeno sulfurado. El ácido succínico queda libre en el licor; este se filtra y se le evapora para hacer cristalizar al ácido.

En cuanto al ácido sublimado que se deposita sobre las paredes del aparato, se le disuelve en el agua, se hace pasar á la disolucion una corriente de cloro y se le hacen sufrir muchas cristalizaciones sucesivas. Tambien se le puede saturar de amoniaco, hacerle pasar al estado de succinato de plo-

mo y descomponer esta sal por el hidrógeno sulfurado.

3045. El ácido succinico cristalizado por la via acuosa, tal cual se obtiene por estos medios, no es otro que el ácido hidratado cuya composicion hemos dado anteriormente.

Sometido este ácido á un calor suave, se funde á los 180° y empieza á sublimarse hacia los 230. Si se eleva mas la temperatura, hierve regularmente á los 250°. Recogiendo el ácido sublimado, se halla que ha perdido cierta cantidad de agua en proporcion variable; en efecto, si se tiene cuidado de calentar con precaucion el ácido en una retorta, se recoge gran cantidad de agua antes de llegar á la ebullicion.

Estas observaciones, debidas á M. F. D'Arcet, le han conducido á suponer la existencia del ácido succinico anhidro. Este químico se ha proporcionado en efecto, este ácido sometiendo durante mucho tiempo el ácido ordinario, á la accion de un calor de 180° y destilándolo en seguida. El producto destilado de nuevo tres veces seguidas con el ácido fosfórico seco, que proviene de la combustion del fósforo en el aire seco, constituye el ácido anhidro.

El ácido succinico hidratado cristaliza en pequeños prismas rectos, cortos y compactos, incoloros y traslucientes. Su densidad es de 1,55. Su sabor es débilmente ácido, y muy fácil de distinguir del de el ácido benzoico. Una parte de ácido exige menos de tres partes de agua hirviendo y cinco de agua fria para su disolucion. Es muy poco soluble en el alcohol á la temperatura ordinaria; pero lo es un poco mas en el alcohol hirviendo. La esencia de trementina á penas le disuelve, y esto ofrece un medio fácil de distinguir con certeza el ácido succínico del ácido benzoico. El ácido succínico asi como este último, es inalterable por el ácido nítrico y por el cloro. El ácido sulfúrico tampoco le ataca. Es fusible y vo-

látil, y no se decompone por la sublimacion. El ácido succínico se emplea algunas veces en medicina, y sus sales solubles sirven en la química analítica para separar el hierro del manganeso. En el cormercio falsifican este ácido muchas veces, con el ácido tártrico, ó con el bisulfato de potasa ó bien con la sal amoniaco mezclados con el aceite de succino, es decir, con el aceite que se estrae de esta materia por médio de la destilacion. Calentándole sobre una lámina metálica, se reconoce el primer fraude por el carbon que deja el ácido tártrico y el segundo por la sal fija que queda por residuo; la sal amoniacal se manifiesta por el olor amoniacal que exhala el ácido cuando se le mezcla con la cal, y mejor todavia por la accion de las sales de plata.

3046. Succinatos. En los succinatos neutros, el ácido contiene tres veces tanto oxígeno como la base. Se encuentran ademas, bisuccinatos y succinatos báxicos á diversos estados de saturacion. Su sabor es como el de su ácido. Estas sales se aproximan mucho por su aspecto y por su solubilidad á los benzoatos. Sin embargo, los benzoatos de cal y de barita y los óxidos de mercurio, son mas solubles que los succinatos correspondientes. Los succinatos se hacen mas solubles por un esceso de su ácido. Un ácido fuerte los descompone.

El ácido succínico forma unas sales mas estables que el ácido benzoico: la misma advertencia se puede hacer con verdad, en la mayor parte de los casos en que dos ácidos presentan una grande analogia, con respecto aquel cuyo número proporcional es el mas pequeño. Los succinatos se descomponen en la destilacion seca, y su ácido se convierte en un cuerpo oleoso que debe contener á la succinona, agua, óxido de carbono é hidrógeno carbonado. Las sales de peróxido de hier-

ro han sido indicadas como reactivo para reconocer los succinatos, en razon del color particular del succinato que se precipita, y que es de un color mas subido que el benzoato de peróxido de hierro; pero en la actualidad se sabe, que la mayor parte de los ácidos pirogenados gozan la facultad de formar con el peróxido de hierro unas sales insolubles, que no se pueden distinguir del succinato.

Los succinatos solubles se preparan ordinariamente por el ácido succínico y las bases ó sus carbonatos; y los succinatos insolubles ó poco solubles, por doble descomposicion. Algunos succinatos se pueden obtener disolviendo en el ácido el metal de la base.

3047. *Succinato de potasa.* Esta sal decrepita por el fuego, se humedece al aire frio, y se eflorece cuando se la calienta.

Succinato de sosa. El succinato de sosa saturado, cristaliza con facilidad en láminas eflorescentes. Sus cristales son prismáticos, y se descomponen por una temperatura elevada, sin entrar en fusion: su sabor es amargo.

Succinatos de barita, de estronciana y de cal. El succinato de barita es muy poco soluble. Se precipita inmediatamente, cuando se vierte succinato de amoniaco en la disolucion de una sal de barita un poco concentrada, y al cabo de algun tiempo si las disoluciones están dilatadas. El succinato de amoniaco no produce precipitado en las disoluciones de las sales de estronciana, y sobre todo de cal, sino cuando están un poco concentradas y despues de algun tiempo.

Succinato de magnesia. Esta es una sal eflorescente, muy soluble, que cristaliza con dificultad.

Succinato de itria. Esta sal cristaliza en cubos, y es muy poco soluble.

Succinato de alúmina. El succinato neutro de alúmina es poco soluble; con un esceso de ácido forma cristales mas solubles.

3048. *Succinato de manganeso.* Este es insoluble en el alcohol, y se disuelve en diez veces su peso de agua á la temperatura de 13°.

Succinato de hierro. El succinato de protóxido de hierro, es poco soluble y absorve rápidamente al oxígeno del aire. El succinato de peróxido de hierro es rojo, oscuro é insoluble. Por medio de los succinatos neutros alcalinos, se separa el hierro del manganeso, tambien y aun mejor, como por medio de los benzoatos. El empleo de los succinatos tiene la ventaja de dar un precipitado menos abundante y mas fácil de incinerar. Si al licor se le deja un poco acidulado, se precipita igualmente el succinato de hierro, pero se disuelve durante el lavado, á menos que no se haga hervir el licor antes de filtrarle. La presencia del nitrato de sosa en el líquido, impedirá la formacion del precipitado.

Succinato de estaño. Esta sal es soluble, y forma unas tablas anchas y aun trasparentes

Succinato de zinc. Este es soluble, y cristaliza en láminas delgadas y desenvueltas.

Succinatos de niquel, de cobalto, de bario. Todas estas sales solo gozan de una pequeña solubilidad.

Succinato de cobre. La sal neutra es soluble y se convierte, por la digestion con el óxido de cobre, en una subsal insoluble. Estas dos sales son de un verde pálido.

Succinatos de plomo. El succinato de plomo es ligeramente soluble en el agua; se disuelve en un esceso de ácido, y cristaliza de esta disolucion en láminas largas y estrechas. El succinato neutro de plomo se precipita en el estado anhidro; esta sal está formada de:

1 at. ácido succinico	630,7	ó bien	31,14
1 at. óxido de plomo	1394,5		68,86
	2025,2		100,00

Esta sal tratada por el amoniaco, se trasforma en un succinato tribáxico anhidro, enteramente insoluble.

Succinato de bismuto. Este es soluble en el agua, y no se precipita por los álcalis.

Succinatos de mercurio. El succinato de protóxido, no es soluble en el agua y el de deutóxido lo es en pequeña cantidad.

Succinato de plata. Este es soluble y cristaliza en láminas largas y delgadas.

Succinona.

3049. M. F. D'Arcet, destilando el succinato de cal, ha obtenido un líquido oleaginoso, que parece contener á la succinona mezclados, accidentalmente con un poco de carburo de hidrógeno.

Succinamido.

3050. Tratando el ácido succinico anhidro por el amoniaco seco, se calienta mucho y deja desprender una gran cantidad de agua. En este caso, se forma un amido de una composicion muy notable. Este cuerpo es fusible, cristaliza en rombos, es soluble en el alcohol y en el agua. Cuando se le

disuelve en este líquido toma agua de cristalizacion. Segun M. F. D' Arcet contiene:

8 at. carbono.	306,3	48,93
1 at. azoe.	88,5	14,13
5 at. hidrógeno.	31,2	4.98
2 at. oxígeno.	200,0	31,96
Succinámido anhidro. . .	626,0	100,00

8 at. carbono.	306,3	41,48
1 at. azoe.	88,5	11,98
7 at. hidrógeno	43,7	5,91
3 at. oxígeno.	300,0	40,63
Succinámido hidratado. . .	738,5	100,00

Acido suberico.

Bousillon Lagrange, *An. de quím.*, t. XXIII, pág. 42.
Chebreul, *idero*, t. LXII, pág. 323.
Bussy, *Diar. de Farm.* t. VIII, pág. 110, y t. XIX, página 425.

3051. Este ácido se obtiene haciendo obrar sobre el corcho raspado ó cortado en pequeños pedazos, ó bien sobre la epidermis de una planta cualquiera, seis veces su peso de ácido nítrico á 30° Baumé. La masa se incha, y la materia se disuelve poco á poco, mientras que se separa de ella una grasa fundida que sobrenada en el licor. El ácido subérico formado se separa de la mayor parte del esceso de ácido ní-

trico, evaporando el licor á un fuego muy suave y agitándole sin cesar. El resíduo pasa á la consistencia de estracto, diluyéndole en seis ó siete veces su peso de agua, y calentando el todo durante cierto tiempo. Por este medio se separa una grasa igual á la que se produce desde luego, y una materia leñosa que se deposita en el fondo del líquido. Este se deja enfriar, se le filtra, se le evapora, y el ácido subérico se separa de él en el estado de polvo blanco, durante el enfriamiento y al mismo tiempo se forman unos cristales de ácido oxálico. En seguida se puede purificar el ácido subérico por la sublimacion, ó bien disolviéndole en el amoniaco precipitándole por un ácido de la disolucion filtrada y lavándole con el agua fria. La purificacion de este ácido se termina ordinariamente destilándole. Si la operacion se ejecuta sobre un ácido blanco se volatiza enteramente; pero no sucede lo mismo cuando el ácido es amarillento. El sublimado que se forma en este caso es de un color rosado al principio y cambia en amarillo al fin de la destilacion. El ácido subérico se precipita de su disolucion en el agua caliente, bajo la forma de un polvo blanco, cuyo sabor es ligeramente ácido, y la accion sobre la tintura del tornasol bastante débil. Es inalterable por el aire, se funde á los 124° en un líquido que por el enfriamiento se trasforma en una masa cristalina. Se sublima á una temperatura mas elevada, en agujas muy largas y solo deja en la retorta un pequeño residuo de carbon. La solubilidad del ácido subérico sigue una marcha notable. Este cuerpo que apenas es soluble en frio se hace muy soluble en el agua partiendo desde unos 70°. Hé aqui algunos números.

Acido disuelto por 100 de agua.

9.° 1,00

12°.	1,16
60°.	2,63
84°.	20,00
Disolucion hirviendo. .	53,40

Una parte de este ácido, solo exige para disolverse 5,6 partes de alcohol anhidro á 10°, ó 0,87 partes de alcohol hirviendo, ó bien diez partes de eter á 4°, y 6 partes de este vehículo hirviendo. La esencia de trementina hirviendo disuelve un peso igual al suyo de este ácido, y se trasforma en masa por el enfriamiento. Cuando su temperatura desciende á 5°, solo puede tener en disolucion un 5 por 100. El ácido subérico se puede fundir con los aceites grasos.

Los resultados de los diversos químicos, que han estudiado el ácido subérico, presentan unas diferencias que parecen probar que su formacion está acompañada de circunstancias análogas á las que se presentan, como se verá en la preparacion del ácido alcanfórico.

El análisis de M. Bussiy establece su composicion de la manera siguiente:

C^{16}	612,1	61,99
H^{12}	75,0	7,59
O^{3}	300,0	30,42
Acido seco. .	987,1	100,00
C^{16}	612,1	55,66
H^{14}	87,5	7,94
O^{4}	400,0	36,40
Acido hidratado.	1099,6	100,00

3052 SUBERATOS. Los suberatos solubles tienen un sabor salado, y sus disoluciones producen un precipitado de ácido subérico, por la adicion de un ácido poderoso, á menos que no esten muy dilatadas.

El calor descompone una parte de su ácido y volatiliza otra; pero este carácter que pertenece á los suberatos de las últimas secciones no se encuentra ya en los suberatos alcalinos.

Los suberatos de potasa y de sosa, son muy solubles, atraen la humedad del aire, funden antes de descomponerse y no ejercen ninguna acion sobre los papeles reactivos. Los de amoniaco de barita, de estronciana, de cal, de magnesia, de alúmina y de protóxido de manganeso son mas ó menos solubles en el agua. El suberato de protóxido de hierro, se presenta bajo la forma de un precipitado blanco, y el de peróxido bajo la de precipitado pardo. Los suberatos de estaño y de zinc, se presentan tambien en el estado de precipitado blanco.

El suberato de cobalto, es rojo; el de cobre azul verdoso; el de urano es amarillento, los de protóxido de mercurio y de plata son blancos y todos estos insolubles.

El suberato de plata contiene:

Acido subérico	987,1	40,4
Oxido de plata	1451,6	59,6
	2438,7	100,0

El suberato de plomo contiene:

Acido subérico	987,1	45,5
Oxido de plomo	1394,5	68,5
	2381,6	100,0

Estas dos sales son anhidras.

SUBERONA.

3053. Destilando M. Boussingaul el suberato de cal, ha obtenido la suberona, pero mezclada con algun carburo de hidrógeno. Este es un cuerpo oleaginoso.

ACIDO LIQUENICO.

3054. El ácido liquénico ha sido descubierto por Pfaff, que para obtenerle ha digerido el liquen en un agua que contenia en disolucion 4 adarmes de carbonato de potasa por cada ibra de liquen : despues satura esta disolucion, casi completamente de ácido acético, y la precipita en seguida por el acetato de plomo. El precipitado contiene una combinacion de cal y de óxido de plomo, con ácido liquénico y otras materias vejetales ; entonces filtra el licor y le abandona asimismo. Al cabo de algun tiempo se deposita otra combinacion menos complexa y formada esclusivamente de ácido liquénico y de óxido de plomo. Descomponiendo esta disolucion por el hidrógeno sulfurado se obtiene ácido liquénico. Tratando el primer depósito por el hidrógeno sulfurado tambien, suministra un liquenato ácido de cal, que cristaliza cuando se evapora el licor. Para estraer el ácido se le podria descomponer por una cantidad conveniente de ácido oxálico. Tambien se le puede

convertir en liquenato neutro de potasa descomponiéndole por el carbonato de esta base; la sal de potasa se emplea para formar por doble descomposicion el liquenato de plomo; esta última sal se trata por fin, por una corriente de hidrógeno sulfurado.

El ácido liquénico es soluble en el agua y en el alcohol; cristaliza en agujas prismáticas; sometida á la acion del calor se volatiliza sin fundirse ni descomponerse, y sus vapores, tienen un olor aromático particular.

Liquenatos. Estas sales son en general menos solubles que los boletatos. Cien partes de ácido liquénico saturan una cantidad de óxido que contiene : 16,95 partes de oxígeno, y esto indica un ácido de una composicion muy sencilla y muy digna de un examen detenido.

El liquenato de potasa cristaliza en prismas rectangulares y algunas veces en agujas finas y en láminas: esta sal no se altera por el aire. Los liquenatos de sosa y de amoniaco, cristalizan tambien en agujas inalterables por el aire. Los liquenatos de barita y de estronciana, son al poco mas ó menos insolubles en el agua. El liquenato de cal neutro es muy poco soluble, y se deposita bajo la forma de un precipitado cristalino acicular.

El liquenato de peróxido de hierro se asemeja al succinato ; los de zinc y de protóxido de manganeso son insolubles. Las disoluciones de liquenatos, no han precipitado con las sales de magnesia, de alúmina, de glucina de cobalto, de niquel de urano, de cobre, de oro y de platino.

ACIDO BOLETICO.

3055. Este ácido, me parece casi idéntico al ácido liqué-

nico, ha sido descubierto por M. Braconnot en el *boletus pseudo-ignarius*. Se estrae de esta planta por el procedimiento siguiente: despues de haber estraido el jugo por compresion, se le evapora hasta la consistencia de jarabe; sobre él se vierte alcohol, que precipita una materia blanca, la cual se lava con alcohol. En seguida se la disuelve en el agua, y se precipita de esta disolucion por el nitrato de plomo. Descomponiendo el precipitado por el hidrógeno sulfurado, quedan en libertad tres ácidos: á saber, el ácido bolético, el ácido fosfórico, y el ácido fugico. Haciendo evaporar y cristalizar la disolucion, se obtiene ácido bolético en forma de cristales prismáticos cuadriláteros, y los otros dos quedan en el agua madre. Este ácido bolético no se encuentra puro; es necesario volverle á tratar por el alcohol y hacerle cristalizar en su disolucion alcohólica.

Este compuesto tiene un sabor ácido semejante al del tártaro; sus cristales son inalterables por la accion del aire, y exigen para disolverse 180 veces su peso de agua á 20°, y 45 veces su peso de alcohol; tienen la propiedad de crujir comprimiéndolos con los dientes. Este ácido es volatil y produce un sublimado que se presenta bajo la forma de polvo fino ó de agujas cuadriláteras. El ácido volético libre, descompone cierto número de sales minerales: tales como las sales de peróxido de hierro, cuya base precipita enteramente; como el nitrato de plata, cuyo precipitado se disuelve sin embargo, en un esceso de ácido.

Aunque el ácido bolético ofrece grandes relaciones con el ácido liquénico, no se les puede confundir á causa de las diferencias que presentan en sus sales de protóxido de manganeso y de protóxido de hierro.

Boletatos. El ácido bolético forma con la potasa una sal

muy soluble en el agua, que cristaliza con dificultad y que no se disuelve en el alcohol ; con la barita, forma una sal cristalizable, que tiene un sabor acidulado, y que es poco soluble en el agua y en el ácido nítrico ; con la cal forma una sal que cristaliza en prismas de cuatro caras, y que no se disuelve sino en un céntuplo de su peso de agua.

Los boletatos de alúmina, de protóxido de manganeso, y de protóxido de hierro son solubles en el agua. El boletato de poróxido de hierro es completamente insoluble. El de cobre es poco soluble y los de plomo y de plata son insolubles.

Los boletatos solubles pueden servir para separar los dos óxidos de hierro, ó bien el óxido de hierro y el de manganeso, como lo verifican los succinatos y los benzoatos.

Acido alcanforico.

3056. Este ácido se obtiene tratando el alcanfor en un aparato destilatorio, con diez veces su peso de ácido nítrico á 28 ó 30° del areómetro de Baumé. Los productos destilados se vuelven á meter muchas veces en la retorta, hasta que el ácido nítrico deje de trasformarse en deutóxido de azoe. El ácido alconfórico cristaliza durante el enfriamiento ; se lava con un poco de agua fria, y despues de haberle disuelto en el agua hirviendo se le somete á muchas cristalizaciones.

Segun los esperimentos de M. Liebig solo se desprende, durante la formacion del ácido alcanfórico deutóxido de azoe, pero no ácido carbónico. Estos fenómenos conducen á admitir que el alcanfor no hace otra cosa que sobre oxidarse, para pasar al estado de ácido alconfórico.

Antes de la completa conversion del alcanfor en ácido alcanfórico, se producen unos compuestos intermedios entre el

alcanfor y el ácido alcanfórico, que pueden considerarse como unos alcanforatos de alcanfor, análogos á los óxidos salinos formados por los metales. Cuando se hace obrar el ácido nítrico en frio sobre el alcanfor se produce un aceite que resulta de la simple combinacion entre estos dos cuerpos.

El ácido alcanfórico contiene:

20 at. carbono. . .	764,32 ó bien	56,03
16 at. hidrógeno. . .	99,84	7,32
5 at. oxígeno. . . .	500,00	36,65
ácido alcanfórico. . .	1364,16	100,00

El ácido alcanfórico cristaliza en pequeñas agujas ó en prismas bastante voluminosos. Su sabor es debil y ácido desde luego, y despues cambia en amargo. Es inodoro á la temperatura ordinaria, pero por medio de un calor suave, esparce unos vapores acres y picantes; á 37°,5 exhala vapores, y á los 63° entra en fusion. Por una temperatura elevada se sublima desde luego sin alterarse, y en seguida se destila descomponiéndose en parte. No se altera en el ácido nítrico.

100 partes de agua disuelven de este ácido:

1,13.	á 12°,5
1,46.	25
1,63.	37,5
2,46.	50
5,29.	82,5
10,13.	90
12,00.	96

El alcohol disuelve mas cantidad de este ácido que su propio peso, á la temperatura ordinaria, y un poco mas todavia por medio del calor. El éter solo disuelve los dos tercios de su peso á 9°. Por último, este ácido se disuelve, sobre todo en caliente, en la esencia de trementina.

3057. Alcanforatos. Los alcanforatos neutros contienen cinco veces mas oxígeno en el ácido que en el óxido. La mayor parte de los que son solubles tienen un sabor amargo y ligeramente aromático. Los ácidos fuertes dejan en libertad al ácido alcanfórico. Cuando se les espone á la accion del calor en vasos cerrados, producen por la destilacion agua y aceite empirreumático, y en la retorta dejan carbon por residuo. El aceite necesitaba un examen mas detenido, porque la naturaleza del ácido no permite preveer los fenómenos que le han originado. Los alcanforatos arden en el aire con una llama azul, y algunas veces rojiza.

Los alcanforatos de potasa, de sosa y de amoniaco son muy solubles y delicuescentes, y cristalizan con dificultad; tambien se disuelve en el alcohol. Los de barita, de estronciana, de cal, de magnesia y de protóxido de manganeso, son solubles en el agua. Cuando no se ha acidificado todo el alcanfor, le retiene el ácido alcanfórico en combinacion, y forma unas sales mucho menos solubles.

Los alcanforatos de peróxido de hierro, de estaño, de zinc, de urano, de cobre, de plomo, de protóxido de mercurio y de plata, son insolubles ó se disuelven muy poco.

Alcanforato de potasa. Este cristaliza en una disolucion que tiene el aspecto de jarabe, en forma de pequeñas agujas desenvueltas y reunidas en grupos; estas esperimentan, por medio de un calor moderado, la fusion acuosa, y se desecan en seguida.

Alcanforato de cal. Este forma grandes prismas cuadriláteros, oblicuos, solubles en cinco veces su peso de agua fria, y en una cantidad mucho menor de agua hirviendo. Esta sal está formada de:

1 at. ácido alcanfórico. .	=	1364,16	52,07
1 at. cal.	=	356,03	13,58
16 at. agua.	=	899,84	34,35
		2620,03	100,00

Alcanforato de cobre. El alcanforato de cobre forma un precipitado verde, que calentándole lentamente cambia desde luego en azul, despues en verde, y por último ennegrece y se descompone.

CAPITULO V.

ACIDOS GRASOS.

3058. Los ácidos grasos difieren completamente de los precedentes por sus caractéres esteriores. Cuando estan en el estado sólido, tienen el aspecto de la grasa ó de la cera; pero las mas veces ofrecen una testura cristalina: cuando están en el estado líquido son de un aspecto oleaginoso, y jamás presentan mucha viscosidad. Tienen la propiedad de manchar el papel como todos los demas cuerpos grasos. Entre estos ácidos, los que son sólidos á la temperatura ordinaria, se funden generalmente á una temperatura inferior á 100°; y jamás hay necesidad de elevar la temperatura mas allá de 130 para fundirlos. Los que son líquidos á la temperatura

ordinaria, exigen para congelarse un frio mas ó menos considerable. Todos son susceptibles de volatilizarse, al menos en el vacio ó en una corriente de gas, y pasan siempre en parte en la destilacion. Todos los ácidos grasos son incoloros cuando estan puros. Todos tienen una densidad inferior á la del agua; son muy insolubles en el alcohol y el éter, y se disuelven facilmente en los aceites grasos y volátiles.

Los ácidos grasos contienen mucho mas carbono é hidrógeno que el necesario para formar con el oxígeno que se encuentra en ellos ácido carbónico ó agua. Por esto son muy inflamables, y arden facilmente en el aire con una llama fuliginosa. No se alteran por el contacto del aire y á la temperatura ordinaria, ó por lo menos se alteran con mucha lentitud. El cloro los descompone. No se han examinado todavia los productos que resultan de ellos. La mayor parte de los ácidos no tienen accion sobre los ácidos grasos. Por el auxilio del calor los descomponen los ácidos sulfúrico y nítrico, produciendo agua, ácido carbónico y ácido sulfuroso, ó deutóxido de azoe. El ácido sulfúrico y el ácido nítrico ordinarios se pueden poner frios en contacto con un gran número de ácidos grasos, sin que estos últimos se alteren; en este caso se produce simplemente una disolucion. Entre estos ácidos y el ácido sulfúrico se puede obtener alguna apariencia de combinacion.

Todos los ácidos grasos enrojecen la tintura del tornasol, al menos por el auxilio del calor. Su número proporcional es siempre muy grande, y su tendencia ácida es muy poco enérgica. Sin embargo, pueden descomponer completamente á los carbonatos con el auxilio del calor, y trasformar los boratos neutros en viboratos. M. Chevreul trató de saturar algunos por el contacto prolongado de una disolucion de carbonato

alcalino hirviendo, y observó que este medio no permitia neutralizar completamente á estos ácidos, de los cuales una parte podia pasar á la disolucion bajo la forma emulsiva. Con los ácidos grasos volátiles se obtienen diferentes resultados, y los carbonatos alcalinos se descomponen por ellos ordinariamente.

La mayor parte de los ácidos grasos no se encuentran naturalmente en el estado libre, y se estraen de los cuerpos grasos neutros, que parecen formados por la combinacion de estos ácidos con las bases de naturaleza orgánica. Los ácidos suministrados por estos cuerpos grasos neutros, se separan de ellos en circunstancias variadas que estudiaremos mas adelante, y, por egemplo, por la accion de las bases minerales, poderosas en presencia del agua. Entonces se forman unos compuestos que son incontestablemente verdaderas sales, que resultan de la union de estas bases minerales con los ácidos grasos, mientras que la base orgánica queda libre. Así es como se forman, con la potasa y la sosa, los jabones que se emplean en la economía doméstica y en las artes, es decir, las sales formadas por estas bases y los mismos ácidos. Los químicos han generalizado la significacion de la palabra *jabon* á todas las sales formadas por los mismos ácidos. Las operaciones por las cuales se producen, por medio de los cuerpos grasos neutros y de las bases, llevan el nombre de jabonizacion.

3059. Los ácidos grasos se pueden dividir en dos clases muy distintas: la una comprende los que son enteramente insolubles en el agua, y que no pueden destilarse sino en el vacio; estos son los ácidos *grasos fijos* propiamente dichos; y la otra los ácidos que pueden disolverse en el agua en mayor ó menor cantidad, y que pueden destilarse aun bajo la

presion del aire; estos son los ácidos *grasos volátiles*. Con efecto, estos ácidos esparcen vapores al aire libre, á la temperatura ordinaria, y pasan á la destilacion cuando se los somete á ella con una gran cantidad de agua, mientras que los primeros estan desprovistos de estas dos propiedades. El ácido ricínico, sin embargo, se encuentra en un caso escepcional.

Entre los ácidos grasos propiamente dichos, hay tres de los cuales debe hacerse una mencion especial, porque forman la mayor parte de los aceites y de las grasas: estos son los ácidos esteárico, oléico y margárico. El aceite de ricino suministra otros tres. En el liquen, rocella y en la castaña de Indias se encuentran unos ácidos distintos, que parecen clasificarse al lado de los precedentes. Por último, segun Mr. Boudet, los cuerpos grasos que producen á los ácidos esteárico, margárico y oléico suministran, despues de haber sido modificados por el ácido nitroso, un nuevo ácido llamado *elaiódico;* el aceite de ricino, modificado del mismo modo, forma unos jabones particulares, de los cuales ha estraido este químico el ácido á que ha dado el nombre de *pálmico*.

Se conocen nueve ácidos grasos volátiles, y probablemente existen un gran número de ellos. Estos son los ácidos que comunican á las grasas los olores particulares que manifiestan, sobre todo cuando se enrancian, porque en este caso queda en libertad una porcion del ácido graso.

Los ácidos grasos fijos no tienen olor. Las manchas que producen son permanentes. El agua solo puede disolver las sales que contienen, cuando son con base de potasa, de sosa ó de amoniaco; el agua fria tambien descompone sus sales neutras con base alcalina. Este efecto puede evitarse haciendo el agua un poco alcalina. El alcohol disuelve sus sales

neutras sin alterarlas. El éter sulfúrico, auxiliado por la ebullicion, puede separar una parte de su ácido.

Los ácidos grasos volátiles son todos odoríficos; la mancha que producen sobre el papel desaparece poco á poco al aire libre. Cuando se los pone sobre la lengua, dejan una mancha blanca. Casi todos estos ácidos son líquidos á la temperatura ordinaria, mientras que entre los precedentes solo hay dos que se hallen en este caso. Estos ácidos forman un número de sales solubles mucho mayor que los ácidos fijos.

Los ácidos grasos volátiles se aproximan mucho al ácido benzoico. Al colocarlos los primeros en este capítulo, hemos querido indicar las conexiones que existen entre ellos y los últimos del capítulo precedente.

Las sales formadas por los ácidos grasos son suaves al tacto, sobre todo las de los ácidos fijos; estas sales se descomponen con mucha facilidad. Separando á los ácidos grasos de sus combinaciones con las bases, estan siempre hidratados; entonces contienen una cantidad de agua, cuya cantidad de oxígeno es igual á la del óxido que necesita para formar una sal neutra.

3060. Hé aquí la tabla de estos diversos ácidos :

Acidos volátiles.

Acido Butírico.	Hírcico.
Capróico.	Focénico.
Cáprico.	Sébico.
Cebádico.	Valérico.
Crotónico.	

Acidos fijos.

Esteárico.	Margarítico.
Margárico.	Ricínico.
Oléico.	Elaiódico.
Eláidico.	Pálmico.

Rocílico.	Escúlico.

Vamos á estudiarlos en este orden.

ACIDO BUTIRICO.

CHEVREUL, *Investigaciones sobre los cuerpos grasos*, página 115.

3061. En los productos de la saponificacion de la manteca se encuentra el ácido butírico, acompañado de los ácidos caproico y cáprico. Ademas de la materia grasa que suministran estos ácidos volátiles, y á la que se ha llamado butirina, hay en la manteca una gran cantidad de materia grasa que solo produce unos ácidos grasos fijos. La manteca ordinaria contiene tambien cierta cantidad de materia gaseosa, que no pertenece á la clase de los cuerpos grasos. Para purificarla se la espone durante algun tiempo á una temperatura que no pase de 60°; las impurezas se reunen en el fondo del vaso. La grasa se decanta sobre otro vaso que contenga agua á 40°, con la cual se la agita durante mucho tiempo. A la manteca purificada se la deja fijar en la superficie del líquido.

Si se quiere purificar á la butirina de una gran parte de las otras grasas es necesario mantener la manteca durante mucho tiempo entre 16 y 19°; la parte que se liquida menos se solidifica poco á poco, y se puede decantar la grasa, todavia líquida, en la cual se encuentra la butirina. De esta última se separa tambien un poco de manteca, dejándola en contacto con su peso de alcohol anhidro á una temperatuaa de cerca de 19°, y removiéndola muchas veces. La butirina pasa en el licor en su mayor parte, pero siempre acompañada de cierta cantidad de manteca ordinaria. En el residuo queda todavia un poco de butirina, y esto no se puede evitar, por la naturaleza del procedimiento.

3062. La butirina se saponifica cuando está mas ó menos purificada para proporcionarse los ácidos butírico, capróico y cáprico. Cuatro partes de hidrato de potasa son suficientes para saponificar diez partes de butirina, y la operacion se practica con mucha facilidad. Por medio del ácido tártrico ó del ácido fosfórico, puestos en esceso, se descompone el jabon que se obtiene, despues de haberle disuelto en una gran cantidad de agua. Para estraer los ácidos grasos fijos que se separan, se filtra el licor, se lavan los ácidos, y se destila el líquido filtrado unido con las aguas de lavadura. En el producto de la destilacion se encuentran los tres ácidos volátiles ya mencionados. El líquido se satura por la barita, y despues se evapora hasta sequedad con el auxilio de un calor suave.

El residuo es una mezcla de butirato, de caproato y de caprato de barita; este sirve para preparar los tres ácidos que se encuentran saturados por la barita. Tratando sucesivamente esta mezcla por pequeñas cantidades de agua, como por egemplo, 277 de agua por 100 de materia, se tendrán

diversas disoluciones. La primera estará principalmente cargada de la sal mas soluble, que es el butirato; las últimas solo podrán contener la sal menos soluble, es decir, el caprato. La sal cuya solubilidad es intermedia, se hallará predominando en las disoluciones que se formarán despues de haber separado casi en su totalidad al butirato. Este número 277 da el peso de agua que será precisamente necesario para disolver 100 partes de butirato de barita puro. En otros términos 100 partes de agua pueden disolver 36 de butirato, 8 de capróato, y solo 0,5 de caprato de barita. Los diversos licores que se obtienen se hacen cristalizar, y á los cristales que se forman se los somete á nuevas disoluciones, conducidas de un modo semejante al ya espresado. De esta manera se aislan mas y mas las tres sales que se hallaban mezcladas primitivamente.

M. Berzelius aconseja que se empiece la separacion de los ácidos butírico, capróico y cáprico de la manera siguiente. Se descomponen sus combinaciones con la barita, por medio del ácido fosfórico concentrado; se decanta el líquido oleoso que se separa, y se quita por el éter la parte de los ácidos grasos que quedan en disolucion. El éter se separa por una destilacion á 40°, ó bien dejándole evaporar al aire libre. La mezcla de los tres ácidos se agita con su peso de agua, y este líquido disuelve al ácido butírico casi puro. El residuo oleaginoso se separa, y se le trata tambien por el agua una ó muchas veces, y entonces se disuelve principalmente el ácido capróico, y queda el ácido cáprico. Practicada esta separacion, será muy bueno tratar los ácidos impuros por la barita, y hacer cristalizar las sales obtenidas.

Cuando se obtiene el butirato de barita, se mezclan 100 partes de esta sal con 63,36 partes de ácido sulfúrico con-

centrado y otra tanta cantidad de agua. Se decanta el ácido butírico que se separa; se le destila á un calor suave; se le mezcla con una cantidad de cloruro de calcio, igual á la suya, y despues de algunos dias de contacto, se le somete á una segunda destilacion.

Tambien se puede separar el ácido butírico de la barita, añadiendo á una parte de esta sal 1,32 partes de ácido fosfórico á 1,12 de densidad. En seguida se separa el ácido, agitando el líquido con el éter. La mayor parte puede separarse por la simple decantacion, despues de la adicion de 0,12 partes de ácido fosfórico concentrado; pero siempre queda en la disolucion una pequeña cantidad de ácido, que se vuelve á encontrar en el estado de sal de barita, saturando el líquido por esta base. Esto mismo se verifica cuando se emplea el ácido sulfúrico para descomponer al butirato de barita.

3063. El ácido butírico es un líquido claro é incoloro, semejante á un aceite volátil. No se congela á 9° bajo 0°, ni entra en ebullicion sino á una temperatura superior á 100°; no se altera por la destilacion sino cuando se halla en contacto con el aire. Su densidad es de 0,9675 á 10°. Su olor es ácido y análogo al de la manteca rancia. Tiene un sabor corrosivo que deja un gusto algo dulce. Produce una mancha blanca sobre la lengua; sobre el papel produce una mancha grasa, que desaparece poco á poco; se mezcla con el agua pura en todas proporciones; la presencia de un ácido debilita mucho su solubilidad, y se inflama en el momento por la aproximacion de un cuerpo candente.

El ácido butírico es casi isómero con el ácido subérico, y está formado, segun M. Chevreul, de:

16 at. carbono. . . .	612,16	ó bien	62,33
11 at. hidrógeno. . .	68,64		7,09
3 at. oxígeno. . . .	300,00		30,58
1 at. ácido anhidro. . .	980,80		100,00

El ácido hidratado está formado de:

1 at. ácido anhidro. . .	980,80	ó bien	89,61
2 at. agua.	112,50		10,39
	1093,30		100,00

3064. Butiratos. El oxígeno del ácido de los butiratos neutros es triple de el del óxido. Se conocen butiratos básicos; el de plomo es tribásico.

Los butiratos secos son ordinariamente inodoros. Cuando estan húmedos esparcen un olor de manteca; el contacto de un ácido desenvuelve en ellos el olor particular del ácido butírico. Estas sales se descomponen por la accion del calor, y producen hidrógeno carbonado, ácido carbónico y un aceite no ácido de un olor aromático, que debe ser de algun carburo de hidrógeno ó de la butirona. Despues de esta operacion queda un residuo carbonoso. Los butiratos neutros son solubles; muchos de ellos pierden una parte de su ácido, evaporando simplemente su disolucion.

Butirato de potasa. Este posee un sabor algo dulce, y deja un gusto de manteca. Es delicuescente; 100 partes de agua disuelven 125 de esta sal á la temperatura de 15°. La disolucion concentrada puede disolver mucho ácido butírico

sin adquirir olor, y sin hacerse susceptible de descomponer el carbonato de potasa, al menos en frio.

Butirato de sosa. Este es menos delicuescente que el de potasa.

Butirato de barita. Esta sal cristaliza en prismas largos que tienen un brillo graso, el olor de la manteca fresca, un sabor algo análogo á esta, y al mismo tiempo alcalino. Hace cambiar en azul el papel del tornasol enrojecido por los ácidos. 100 partes de agua á 10° disuelven 36 de butirato de barita. Es un poco soluble en el alcohol anhidro, no se altera por el aire. En el vacio pierde 2,25 por 100 de agua sin hacerse opaco.

Butirato de estronciana. Este se prepara como el precedente; su olor es el mismo, y cristaliza tambien en largos prismas aplanados. 100 partes de agua disuelven 3,33 de esta sal á 4° del centígrado.

Butirato de cal. Esta sal cristaliza en agujas ó en prismas muy delgados, perfectamente trasparentes, y semejantes á los anteriores. 100 partes de agua disuelven 17 de esta sal á 15°; por el calor es mucho menos soluble. De suerte que esta disolucion cristaliza con tanta abundancia por el calor, que se convierte en una masa. Este depósito se redisuelve completamente, cuando el licor ha llegado á la temperatura de 100°. Para observar bien estos efectos, es necesario introducir la disolucion en un tubo de vidrio estrecho y cerrado á la lámpara. Calentando desde luego la parte inferior del tubo, y despues la superior, se advierte que se forman los cristales de abajo arriba, y el licor se convierte en masa. Introduciendo el tubo en el agua fria, se observa que los cristales se redisuelven.

Dos partes de butirato de cal y tres de butirato de barita

disueltas en agua, producen por la evaporacion espontánea unos cristales octaedros de una sal doble que contiene á los dos butiratos.

Butirato de plomo. La sal neutra de este butirato cristaliza en pequeñas agujas del aspecto de la seda; la evaporacion separa de su dísolucion una parte del ácido, y le trasforma facilmente en sal tribásica poco soluble, cuya disolucion se enturbia por la accion del ácido carbónico.

Butirato de cobre. Este cristaliza en prismas de ocho caras. Su disolucion deposita á los 100° un precipitado azul, que no tarda en volverse moreno.

Acido Capróico.

Chevreul. *Investigaciones sobre los cuerpos grasos, página* 138.

3065. El ácido capróico se obtiene por medio del capróato de barita cuya preparacion hemos indicado ya. Sobre 100 partes de sal se vierten 29,63 partes de ácido sulfúrico dilatado en su peso de agua, la mayor parte del ácido capróico se separa. Por la adicion de una nueva dosis de ácido sulfúrico concentrado, igual á la primera, puede obtenerse todavía una pequeña cantidad de este ácido. El ácido capróico decantado se pone en digestion durante 48 horas, con el cloruro de cálcio y en seguida se le destila.

El ácido capróico, es un aceite muy fluido, incoloro, inflamable, de un sabor ácido y picante que deja un gusto mas dulce que el del ácido butírico, y cuyo olor se asemeja al del ácido acético y al del sudor. Su densidad es de 0,622 á 26°. Un frio de 9° sobre 0 no basta para congelarle; hierve

á una temperatura superior á los 100°, y se evapora poco á poco al aire libre. El agua á 7° á penas disuelve 1,04 por 100 de este ácido. El alcohol anhidro le disuelve en todas proporciones. El ácido capróico, contiene segun M. Chevreul.

24 at. carbono.	917,28 ó bien	68,66
19 at. hidrógeno. . . .	118,56	8,89
3 at. oxígeno	300,00	22,45
1 at. ácido capróico anhidro.	1335,84	100,00

1 at. ácido anhidro. . . .	1335,84 ó bien	92,23
2 at. agua.	112,48	7,77
1 at. ácido capróico hidratado.	1448,32	100,00

Caproatos. En los caproatos metálicos neutros, el oxígeno de la base es al del ácido como 1, es á 3. Estas sales tienen un olor y un sabor semejantes á los del ácido, se descomponen por el calor, exhalando un olor aromático. La solubilidad de los caproatos, es en general intermedia entre la de los butiratos y la de los caproatos que los correponden.

Caproato de potasa. El caproato de potasa es muy soluble; abandonando su disolucian á la evaporacion espontánea, deja una galea trasparente, que se vuelve opacá por el calor.

Caproato de sosa. Este se deseca en una masa blanca.

Caproato de barita. Cien partes de agua á 10°,5 disuelven 8 partes de esta sal. Cuando la disolucion produce cristales, y la temperatura no es superior á 18°, estos cris-

tales son unas láminas da seis caras, que adquieren un blanco de talco por su esposicion al aire. La sal cristaliza á 30° en forma de pequeñas agujas. El caproato de barita se funde por medio de un calor moderado.

Caproato de cal. Este criscaliza en láminas cuadriláteras brillantes y solubles en el doble de su peso de agua.

Acido Caprico.

Chevreul. *Investigaciones sobre los cuerpos grasos*, pagina 143.

3066. Cuando se ha separado el cáprato de barita, del butirato, y del caproato, se mezclan 100 partes de esta sal pulverizada con 83,6 partes de ácido fosfórico vitrificado, y disuelto en 240 partes de agua, ó con 47,5 partes de ácido sulfúrico mezclado con su peso de agua. El ácido cáprico se separa, y se le destila sobre el cloruro de calcio, despues de un contacto prolongado.

El ácido cáprico cristaliza en pequeñas agujas que se liquidan hácia los 180°. Su pesantez específica á esta temperatura, es de 0,910. A una temperatura superior á 100° se destila sin alterarse. El agua á 20° solo disuelve 1/1000 de su peso; pero el alcohol le disuelve en todas proporciones. Su olor se asemeja al del sudor, y al de un pellejo de cabra.

Este ácido contiene segun M. Chevreul:

39 at. carbono. . .	1357,9	ó bien	74,11	100
29 at. hidrógeno. .	181,2		9,74	
3 at. oxígeno. . .	300,0		16,15	
1 at. ácido capr. anhi.	1839,1		94,21	100,00
2 at. agua. . . .	112,5		5,79	
1 at. ácido hidratado.	1951,6			

Capratos. El oxígeno del ácido cáprico es el triple del que contiene la cantidad de óxido necesaria para su saturacion. Los capratos húmedos tienen el olor y el sabor de su ácido. Espuestos á la accion del calor, se descomponen esparciendo un olor aromático que se aproxima al mismo tiempo al del pellejo de cabra; este olor proviene de un aceite particular, empirreumático.

Caprato de barita. Esta sal no se disuelve, sino en 200 veces su peso de agua á 20°. Los cristales que forma en presencia del agua, esperimentan por la accion del calor, una pérdida de 2,2 por 100, sin que su brillo disminuya. El caprato de barita se funde antes de descomponerse. Su sabor es amargo y alcalino; su disolucion acuosa se descompone por sí misma con el tiempo.

Butirina.

Chevreul, *investigaciones sobre los cuerpos grasos*, pagina 192.

3067. M. Chevreul designa bajo este nombre, al cuerpo

graso estraido de la manteca, que le ha suministrado los tres ácidos precedentes. No es esta probablemente una sustancia pura, sino mas bien una mezcla de diversos compuestos. Hé aqui los caracteres que presenta la butirina de M. Chevreul.

A 19° es muy fluida esta sustancia, y su densidad es igual á 0,908. Las mas veces está coloreada en amarillo, pero no la es esencial este color: hay mantecas que producen la butirina casi incolora. Esta sustancia tiene un olor de manteca caliente, y parece que no se congela sino á 0.

La butirina no tiene accion sobre los reactivos coloreados, es insoluble en el agua, se disuelve en todas proporciones en el alcohol hirviendo, cuando este tiene una densidad de 0,822. La disolucion de 20 partes de butirina en 100 partes de alcohol hirviendo parece que se enturbia por el enfriamiento, mientras que la de 120 partes de butirina en 100 partes de alcohol queda trasparente. Probablemente este último licor es una disolucion del alcohol y de la butirina.

Cuando se destila una disolucion alcohólica poco cargada de butirina, se vuelve ácida esta sustancia; pero si se hace digerir con una lechada de subcarbonato de magnesia esta butirina ácida, separada del alcohol que no se ha destilado, no produce sino algunas señales de butirato de magnesia. Así, la cantidad de ácido que queda en descubierto es sumamente pequeña. La butirina despues de este tratamiento no tiene ya accion sobre el tornasol, y cuando se la quema no deja ningun residuo.

La butirina se saponifica facilmente. Esta sustancia suministra lo menos cinco ácidos, á saber : los ácidos cáprico, caproíco, butírico, margánico, oléico y por último glicerina. Cuando se la saponifica por la potasa, y se descompone el ja-

bon por el ácido fosfórico, se obtiene un líquido acuoso, y una capa formada por los ácidos margárico y oléico.

Destilando el líquido acuoso, da un producto ácido que contiene á los ácidos butírico, caproíco, y cáprico, y un residuo fijo de glicerina.

Ac do cevadico.

Pelletier y Caventou, *Diario de farm.*, tom. VI, página 457.

3069. El ácido cevádico se prepara por medio del aceite que se estrae de la cevadilla, grano del *veratrum sabadilla*, tratando este grano por el eter, y separando este por la evaporacion ó la destilacion. Este aceite se saponifica por la potasa, y con el jabon formado se obtiene el cevadato de barita, siguiendo la misma marcha que para obtener las combinaciones de esta base con los ácidos butírico etc. La sal de barita se descompone en una retorta por medio del ácido fosfórico que tiene la consistencia del jarabe; el ácido cevádico se sublima en forma de agujas blancas y nacaradas.

El ácido cevádico tiene un olor semejante al del ácido butírico. Entra en fusion á 20°, y se sublima á una temperatura un poco mas elevada. Este ácido es soluble en el agua en el alcohol y en el eter.

Acido crotonico.

Pelletier y Caventou. *Diar. de farm.*, tom. IV, pággina 289.

Caventou, *id.*, tom. XI, pág. 10.

3069. Este ácido se prepara por medio del aceite que contiene el grano del piñon de india, simiente del *crotontilium*. Este aceite se estrae de la simiente por el eter ó el alcohol, y se sigue el mismo método de preparacion que para obtener el ácido focénico, el ácido hircico, etc. Este aceite se puede saponificar haciendo hervir con una disolucion de potasa el grano machacado despues de haberle despojado de su cascarilla. El croconato de barita se descompone por el ácido fosfórico que tiene la consistencia de jarabe, en un aparato destilatorio, cuyo recipiente debe estar á 5° bajo 0.

El ácido crotónico es oleaginoso; se congela á 5° bajo 0, se volatiliza sensiblemente á 4 ó 3° bajo 0, esparciendo un olor penetrante y nauseabundo que irrita la nariz y los ojos. Posee ademas un sabor acre, causa inflamaciones y obra como veneno.

CROTONATOS. Los crotonatos son inodoros.

El crotonato de potasa cristaliza en prismas romboidales, inalterables al aire, y dificilmente solubles en el alcohol de 0,85 de densidad.

El crotonato de barita es muy soluble en el agua, y se disuelve facilmente en el alcohol.

El de magnesia es muy poco soluble en el agua.

El sulfato de protóxido de hierro, produce un precipitado amarillo isabela; las sales de plomo, de cobre y de plata dan unos precipitados blancos, cuando se vierte en sus disoluciones croconato de amoniaco.

Acido hircico.

Chevreul, *Investigaciones sobre los cuerpos grasos*, pagina 151.

3070. Se saponifican cuatro partes de sebo de macho cabrio con una parte de potasa disuelta en cuatro partes de agua; la disolucion dilatada de este jabon, se descompone por el ácido fosfórico, ó por el ácido tártrico, y se opera absolutamente del mismo modo que cuando se quiere obtener la mezcla de butirato, de caproata y de caprato de barita. Por este medio se llega á obtener el hirciato de barita, que se descompone destilándole con pesos iguales de ácido sulfúrico y de agua. El ácido hircico nada en seguida en el recipiente, á la superficie del líquido, y solo falta destilarle sobre el cloruro de calcio.

El nombre de ácido hircico se deriva del nombre latino de macho cabrío. Este ácido es líquido aun á 0°. Es poco soluble en el agua, y muy soluble en el alcohol; enrojece el papel del tornasol; su olor es semejante al del ácido acético unido al de las pieles de las cabras. Este olor es todavia mas pronunciado en el hirciato de amoniaco.

HIRCIATOS. Los hirciatos apenas son conocidos. M. Chevreul ha obtenido por resultado de un ensayo practicado sobre una pequeña cantidad de hirciato de barita, que el óxido de un hirciato neutro contiene 8,13 partes de oxígeno por 100 partes de ácido.

Hirciato de potasa. Esta sal es delicuescente.

Hirciato de barita. Esta se disuelve muy poco en el agua.

HIRCINA.

CHEVREUL, *Investigaciones sobre los cuerpos grasos*, pagina 195.

3071. La hircina no se ha obtenido en cantidad suficiente para poderla examinar de una manera tan detallada como

la focenina y la butirina. Esta sustansia está caracterizada por la propiedad de producir ácido hircico al saponificarla. Se encuentra en las grasas del macho cabrío y del carnero; es la que forma con la oleina, la parte liquida del sebo. Es mucho mas soluble en el alcohol que la oleina.

Acido focenico.

Chevreul, *Investigaciones sobre los cuerpos grasos*, página 99.

3072. Este ácido se estrae del jabon que se hace con la potasa y del aceite de delfin que queda disuelto por el enfriamiento en un peso, cuando mas igual al suyo de alcohol dilatado. El focenato de barita se obtiene desde luego; se le descompone empleando para cien partes de sal doscientas cinco de ácido fosfórico disuelto de 1,12 de densidad, ó bien 33,4 partes de ácido sulfúrico concentrado, dilatado en dos veces su peso de agua. La mayor parte del ácido focénico se separa del líquido; la pequeña cantidad que queda disuelta puede obtenerse acompañada de mucha agua por medio de la destilacion.

M. Chevreul ha encontrado el ácido focénico en la esperma de ballena, y en las bayas del *Víburnum opulus.*

El ácido focénico se asemeja á un aceite volátil, conserva su fluidad á 9° bajo 0; se volatiliza con mucha prontitud cuando se halla espuesto al aire libre, aun cuando su punto de ebullicion es superior á 100°. Este ácido no se destila sin alterarse sino cuando se halla al abrigo del contacto del aire. Su olor es muy fuerte, y tiene analogía con el del ácido acético, con el de la manteca y con el del aceite rancio de delfin. El

sabor de este ácido es abrasador y deja un gusto etéreo de manzana. Su densidad es de 0,932. El agua á 30°, solo disuelve 1/18 de su peso; el alcohol de 0,795 se mezcla con él en todas proporciones. Su disolucion acuosa esperimenta una descomposicion por la accion de una pequeña cantidad de aire, y adquiere el olor del cuero preparado con el aceite de pescado. El ácido fosfórico separa de esta disolucion á la mayor parte del ácido.

El ácido focénico parece formado, segun el análisis de M. Chevreul, de:

20 at. carbono. . .	765.20 ó bien	66,02
15 at. hidrógeno. .	93,80	8,10
3 at. oxígeno. . .	300,00	25,88
1 at. ácido focén. anh.	1159,00	100,00

El ácido hidratado está formado de:

1 at. ácido anhidro. .	1159,00 ó bien	91,15
2 at. agua. . . .	112,48	8,85
1 at. ácido hidratado.	1271,48	100,00

Focenatos. En estas sales se neutraliza el ácido por una cantidad de base que contiene tres veces tanto oxígeno como el ácido. Los focenatos son inodoros, aun á 100°; pero con el concurso del calor aun el ácido carbónico es susceptible de descomponerlos dejando desprender el olor del ácido focénico. Cuando se los calienta al contacto del aire dan una materia de un olor aromático, que se produce por la simple

destilacion del ácido focénico. Los focenatos producen por la destilacion un aceite oloroso, insoluble en la potasa que debe ser la focenona ó algun carburo de hidrógeno. Todos los focenatos neutros son solubles en el agua.

Focenato de potasa. Este se puede obtener por la accion del ácido focénico sobre el carbonato de potasa. El sabor de esta sal es picante, algo dulce, y deja un gusto alcalino. Es muy delicuescente, su disolucion pierde facilmente un poco de ácido por la evaporacion. El focenato de sosa es igualmente delicuescente.

Focenato de barita. Este cristaliza en prismas trasparentes y brillantes; tiene una pequeña reaccion alcalina; se eflorece por el contacto del aire, perdiendo 2,44 por 100 de agua. Se disuelve en 2 veces su peso de agua á 15°, y á la temperatura de 20° se disuelve en un peso igual al suyo de este líquido. Su disolucion dilatada se descompone poco á poco espontáneamente, esparce un olor de queso añejo, y deposita carbonato de barita y unos copos mucosos.

Focenato de estronciana. Esta sal es delicuescente.

Focenato de plomo. La sal neutra es muy soluble en el agua y pasa con facilidad al estado de sal tribáxica evaporando su disolucion. Esta subsal es muy poco soluble en el agua, y su disolucion se enturbia por el ácido carbónico del aire.

Focenina.

Chevreul, *Investigaciones sobre los cuerpos grasos*, pagina 190.

3073. La focenina es muy fluida á 17°. Su densidad es de 0,954; esta sustancia exhala un ligero olor muy dificil de

definir; sin embargo, se reconoce en él algo de etéreo mezclado con el olor del ácido focénico. La focenina es neutra con los reactivos de color. El alcohol la disuelve en gran cantidad, cuando este líquido está hirviendo. Cuando se destila una accion alcohólica muy dilatada, se obtiene una focenina que enrojece el tornasol, pero la cantidad de ácido que queda descubierto es muy pequeña, como se puede ver tratando la focenina por la magnesia.

Cien partes de focenina tratadas por la potasa han dado :

ácido focénico seco. . .	= 32,82	106,82
glicerina.	= 15,00	
ácido oléico hidratado. .	= 59,00	

La focenina se obtiene tratando el aceite de marsuino por el alcohol hirviendo hasta disolverle. Las grasas comunes se depositan por el enfriamiento y la focenina se concentra en el alcohol donde se lo encuentra por la evaporacion. Volviéndola á tratar por el alcohol débil se separan todavia de ella unas materias grasas de las cuales no se la puede purgar enteramente.

Acido sebico.

Thenard, *An. de quím.*, tom. XXXIX, pag. 194.

3074. Bajo este nombre se designa al ácido sebácico descubierto por M. Thenard. Este ácido se obtiene destilando algunas libras de sebo, y tratando el producto por el agua hirviendo que se apodera del ácido sébico. El licor acuoso despues de frio y decantado, se trata por el acetato de plomo

que produce inmediatamente un precipitado de sebato de plomo. Lavando esto, secándolo bien, y tratándole por el ácido sulfúrico debilitado se descompone. El ácido sébico que queda libre, se disuelve muy bien, haciendo hervir el licor, y cristaliza por el enfriamiento. Por nuevas cristalizaciones se le priva del ácido sulfúrico. El ácido sébico es inodoro y casi insípido; enrojece el tornasol, cristaliza en agujas incoloras nacaradas; es fusible ,volátil, mucho mas soluble en caliente que en frio y muy soluble en el alcohol. Cuando se vierte un ácido poderoso en un sebato concentrado, se forma un precipitado de ácido sébico.

Este ácido contiene :

C^{20}.	765,20	65,69
H^{16}.	100,00	8,58
O^{3}.	300,00	25,73
Acido sébico seco . .	1165,20	100,00
C^{20}.	765,20	59,88
H	112,50	8,82
O^{4}.	400,00	31,30
Acido sébico hidratado.	1277.70	100,00

Sebatos. Los sebatos de potasa, de sosa, y de amoniaco son solubles. Los de plomo, de mercurio y de plata no lo son absolutamente.

Acido valerico.

Trommsdorf, *An. de quim. y de fis.* tomo LIV. pag. 208.

3075. Este ácido se estrae de la raiz de valeriana, sometiéndola con el agua á la destilacion. Al recipiente pasa agua y un aceite que contienen uno y otro, ácido valérico. El agua se satura por el carbonato de potasa y el aceite se trata por una legía de potasa cáustica ; los licores acuosos se reunen, se los concentra por la evaporacion y se vierte sobre ellos una cantidad de ácido sulfúrico susceptible de saturar al álcali, y el todo se destila hasta sequedad. En el recipiente se obtiene una disolucion acuosa de ácido valérico, sobre la cual nada lo restante de este ácido en el estado de hidrato oleoso.

Trommsdorf aconseja otro procedimiento que consiste en destilar el aceite ácido con el carbonato de magnesia. El aceite pasa á neutro, y queda oleato de magnesia, al cual se añade una cantidad de ácido sulfúrico proporcional á la magnesia ; el ácido valírico se separa. No hay que tratar de destilarle sobre el cloruro de cálcio porque se descompone.

El ácido valérico hidratado hierve á los 132° y no se fija á 21° bajo 0. Su densidad es igual á 0,944. Arde con una llama blanca, y produce sobre el papel unas manchas oleosas que desaparecen por medio de un calor suave.

Este ácido es oleaginoso, incoloro, soluble en tres veces su peso de agua, y en todas proporciones en el alcohol y el éter La esencia de trementina le disuelve en pequeña cantidad. Su olor ácido y picante se comunica á las diversas preparaciones que se hacen con la valeriana. Tiene un sabor ácido, y produce una mancha blanca sobre la lengua.

El ácido valérico contiene segun M. Sling :

20 at. carbono. . .	=	765,20	59,3
20 at. hidrógeno. . .	=	125,00	9,7
4 at. oxígeno. . .	=	400,00	31,0
1 at. ácido hidratado	=	1290,20	100,0

20 at. carbono. . .	=	765,20	64,9
18 at. hidrógeno. .	=	112,50	9,5
3 at. oxígeno. . .	=	300,00	25,6
1 at. ácido anhidro	=	1177,70	100,0

No solamente este ácido descompone á los carbonatos, sino que tambien desaloja al ácido benzóico de sus combinaciones.

Valeratos. Todos los valeratos neutros que se conocen son solubles en el agua, y poseen un sabor azucarado de un género particular.

Los valeratos de potasa y de sosa, son delicuescentes, las disoluciones muy concentradas de estas sales por medio del calor se trasforman en masas gelatinosas por el enfriamiento.

El valerato de barita, se deseca sin cristalizar, y no es delicuescente.

Los valeratos de cal y de magnesia cristalizan en forma de pequeñas agujas.

El valerato de plomo se deposita en cristales laminosos, cuando su disolucion está moderadamente concentrada por el calor. Esta disolucion mas concentrada adquiere la consistencia del jarabe y por el enfriamiento la de la trementina.

El valerato de peróxido de mercurio disuelve un esceso de base por medio de la ebullicion, y deposita una subsal por el enfriamiento.

El valerato de plata obtenido por doble descomposicion se presenta bajo la forma de copos caseosos, que al cabo de algunos dias, se trasforman en una masa cristalina. Esta sal puede disolverse en el agua, y se separa de esta disolucion cuando se la evapora suavemente, en forma de lentejuelas brillantes.

Facil es observar la necesidad que hay de someter los valeratos á un estudio mas profundo. En cuanto al ácido habrá que verificar lo mismo, si su produccion no resulta de una simple oxidacion de la esencia de valeriana, que tendrá por fórmula $C^{20} H^{20} O^{2}$, lo que indicará una composicion semejante á la de la esencia de trementina hidratada $C^{20} H^{16} + H^{4} O_{2}$, que los Señores Blanchet y Sell han analizado. Pero yo debo añadir que mi análisis no conviene con el de estos químicos; mas sea como quiera es seguro que solo existirá una relacion muy sencilla entre la esencia de valeriana y la esencia de trementina, puesto que la última podrá producir á la primera por una simple absorcion de agua.

La relacion que parece existir entre los aceites esenciales y los ácidos grasos volátiles demuestra que el número de estos últimos puede ser muy considerable en lo sucesivo, y prueba que estos cuerpos deben aproximarse al ácido benzóico, como hemos dicho anteriormente, teniendo este ácido unas relaciones con el aceite de almendras amargas, análogas á las que podemos suponer entre el ácido valérico y el aceite de valeriana.

Acido estearico.

Cluvuul, *Investigaciones sobre los cuerpos grasos*, pag. 21
Braconnort, *An. de quim.* tom. XCIII, pag. 250.

3076. El nombre de este ácido se ha tomado de una palabra griega que significa *sebo*, ya sea porque es el producto mas abundante de la saponificacion de esta sustancia, ya porque se le puede considerar como á uno de los cuerpos que contribuyen mas á la solidez de las grasas. Este ácido es insípido é inodoro ; se funde á 70°, y cristaliza al solidificarse en forma de agujas brillantes entrelazadas. Enrojece ayudado del calor, á la tintura del tor-nasol. Se disuelve en todas proporciones en el alcohol anhidro é hirbiendo; una disolucion muy concentrada deposita, por un ligero enfriamiento, unas láminas nacaradas y en seguida se convierte en masa por una temperatura inferior. Se disuelve en su propio peso de éter hirviendo y cristaliza por el enfriamiento.

. Por una destilacion practicada bajo la presion del aire, se descompone en pequeña cantidad. En el bacío se destila sin alteracion, se inflama y arde al contacto del aire, lo mismo que la cera.

El ácido estearico se disuelve en el ácido sulfúrico concentrado, con el cual forma una combinacion que el agua precipita en el estado cristalino. Los dos ácidos se descomponen mútuamente bajo la influencia del calor. El ácido nítrico no tiene accion en frio sobre el ácido estearico, y le disuelve en caliente formando un ácido nuevo.

El ácido estearico es el menos fusible y el menos soluble, en los diversos behículos de los tres ácidos que producen mas

comunmente las grasas. Las sales que estos forman, son tambien menos fusibles, mas duras y menos solubles que los margaratos y los aleatos correspondientes.

El mejor medio para obtener el ácido estearico puro, consiste en descomponer por la ebullicion con el agua, y el ácido hidroclórico el bi-estarato de potasa cuya preparacion vamos á indicar bien pronto. Se le purifica del ácido que está impregnado lavándole con agua caliente, disolviéndole en el alcohol hirviendo y haciéndole cristalizar; de esta manera se puede emplear el estearato neutro en vez del biestearato, y se advertirá bien pronto que estas sales puras se funden desde luego saponificando la estearina.

Este ácido contiene segun M. Chevreul:

140 at. carbono. . .	5356,4	ó bien 80,02
134 at. hidrógeno. . .	837,6	12,51
5 at. oxígeno. . .	500,0	7,47
2 at. ácido. . . .	6694,0	100,00

El ácido hidratado está formado de:

1 at. ácido. . , .	3347,0	ó bien 96,7
2 at. agua. . . .	112,5	3,3
	3459,5	100,0

No solo el ácido se emplea en el estado de jabon sino tambien en el estado libre, ó mezclado solamente con el ácido margárico. Sirve para hacer las bujías que tienen la blancura de la cera mas hermosa, pero se aproximan un poco á las

velas por su aspecto. Los ácidos grasos se emplean ya solos, ya mezclados con la cera.

3077. *Estearatos.* En los estearatos neutros, asi como en los fosfatos, hay en el ácido dos veces y media tanto oxígeno como en el óxido.

Estearato de potasa. El estearato neutro de potasa tiene un sabor ligeramente alcalino; no se altera por la accion del aire, ni se funde á 100°. Una parte de esta sal, se disuelve en 6 partes y /3 de alcohol anhidro hirviendo, y en 10 partes de alcohol cuyo peso específico sea 0,821, á la temperatura 6°. La disolucion se enturbia á los 55° y se convierte en masa á los 38. El alcohol en frio solo disuelve 0,00432 de su peso de esta sal.

El agua tiende á descomponer el estearato de potasa, quitándole una parte de su base. Sin embargo, cuando se pone esta sal en presencia de 40 á 50 veces su peso de agua, se disuelve por medio de la ebullicion. La disolucion al enfriarse se hace mucilaginosa por causa de una descomposicion, que se manifiesta mas completamente cuando se añade á la disolucion hirviendo 40 á 50 veces su peso de agua fria. Entonces se deposita el biestearato en el estado de lentejuelas cristalinas. El mismo efecto se produce cuando se añade mucha agua á la disolucion alcohólica, ó cuando se vierte sobre una parte de sal cristalizada, de 3000 á 5000 partes de agua fria. En todos estos casos, el agua solo retiene potasa con algunas señales de ácido estearico. Cuando por el contrario, se hace hervir el éter con el estearato de potasa, 100 partes de este liquido separan de esta sal 0, 16 de biestearato, y el licor no se enturbia por el enfriamiento.

El estearato de potasa está formado de :

1 at. ácido estearico. . . .	3347,00 ó bien	85,04
1 at. potasa.	589,91	14,96
	3936,91	100,00

Esta sal se obtiene poniendo á digerir 40 partes de agua, 2 partes de ácido estearico, y 2 partes de potasa; ó bien una parte de biestearato de potasa y una parte de álcali. Durante el enfriamiento de la disolucion, se separa la sal neutra en forma de granos, y en el licor queda la potasa. Se reune la sal y se disuelve en 15 ó 20 veces su peso de alcohol hirviendo, cuya densidad sea de 0,821; por el enfriamiento cristaliza despues en forma de lentejuelas brillantes.

Tambien se puede obtener el estearato de potasa tratando por el alcohol el jabon de potasa. Para formar este se ponen en una cápsula 100 partes de sebo de carnero, ó en su defecto, de grasa de cerdo ó de buey, 100 partes de agua y 25 de potasa cáustica. Se espone el todo á la accion de un calor de cerca de 100°, teniendo cuidado reemplazar el agua que se evapora y de agitar de tiempo en tiempo la materia. La operacion queda terminada cuando toda la grasa ha desaparecido y solo ha quedado una disolucion homogénea. Entonces se obtiene una mezcla de estearato, de oleato y de margarato de potasa. Esta mezcla se trata por el alcohol que separa ó retiene al margarato y al oleato: las bisales son mas fáciles de separar.

Biestearato de potasa. Para obtener esta sal, se disuelve una parte del jabon cuya preparacion acabamos de describir, en 6 partes de agua, con el auxilio del calor, y se añaden á la disolucion de 50 á 60 partes de agua fria. Por este medio se deposita una sustancia nacarada, compuesta de biestearato

y de bimargarato de potasa. Añadiendo agua á la disolucion, se puede todavia obtener una nueva cantidad mezclada con un poco de bioleato. Estos cristales se disuelven en 20 á 24 veces su peso de alcohol caliente, cuya densidad sea de 0,82, y se deposita durante el enfriamiento, el biestearato despojado del bioleato y en gran parte del bimargarato. Su purificacion se termina por nuevas cristalizaciones en el alcohol, y se reconoce que está puro cuando el ácido que se estrae de él no se funde sino á los 70°.

El biestearato de potasa forma escamas de un brillo argentino, inodoras, suaves al tacto é infusibles á los 100°. El agua fria no le altera; pero una gran cantidad de agua hirviendo puede descomponerle, separarle el álcali y dejarle en el estado de cuadriestearato. El éter le trasforma por la ebullicion en un estearato neutro, que queda por resíduo y en ácido estearico que se disuelve, con algunas señales de potasa. 100 partes de alcohol anhidro, disuelven por la ebullicion 27 partes de biestearato de potasa ; pero solo retiene 0,36 á 24°. Una pequeña parte de esta sal se descompone por el alcohol que disuelve un poco de ácido estearico con el biestearato. El biestearato de potasa disuelto en el alcohol anhidro no ejerce ninguna accion sobre los calores bejetales. Una pequeña cantidad de agua da lugar á que se manifieste una reaccion ácida. Una gran cantidad de este líquido descompone la sal, precipita al cuadriestearato, y hace al licor alcalino; esto le hace egercer una reaccion inversa.

El biestearato de potasa está formado de :

2 at. ácido estearico.	6,694,00	ó bien	90,53
1 at. potasa.	589,91		7,96
2 at. agua. . . .	112,50		1,51
1 at. biestearato. .	7396,41		100,00

Cuadriostearato de potasa. Esta sal se hincha en el agua fria sin disolverse. Entra en fusion en el agua hiviendo.

Estearato de sosa. El ácido estearico produce con la sosa los mismos fenómenos al poco mas ó menos que con la potasa. El alcohol que disuelve $1/25$ de estearato neutro de sosa, por medio del calor se convierte por enfriamiento en una masa gelatinosa, que se trasforma poco á poco en lentejuelas brillantes y traslucientes cuyo sabor es un poco alcalino. El agua fria le disuelve lentamente y en pequeña cantidad. Cien partes de alcohol á 0,821 de densidad, disuelven 5 partes de estearato de sosa por la ebullicion, y solo 0,2 á 10°. El eter que ha hervido con esta sal se enturbia por el enfriamiento, y no disuelve sin embargo, síno 0,0015 en los cuales hay un esceso de ácido.

Estearato de barita. Este se prepara por doble descomposicion y por medio de una disolucion hirviendo. Es pulverulento, insoluble, inodoro, y fusible á una temperatura suficientemente elevada. Lo mismo se verifica con los estearatos de estronciana y de cal.

Estearato de plomo. El biestearato de plomo tiene la misma composicion que el de potasa, se funde á los 95 ó 100°; el alcohol disuelve cerca de $1/60$ de esta sal, en la cual hay un poco mas de dos proporciones de ácido por una de base. El eter le separa un poco de ácido, y la esencia de trementina caliente le disuelve en todas proporciones.

El estearato neutro es tambien soluble en todas proporciones en la esencia de trementina; es insoluble en el eter y se disuelve en 80 veces su peso de alcohol hirviendo: entra en fusion á unos 150°. El estearato tribáxico es fusible; se le prepara por doble descomposicion y no se le puede producir directamente por la via seca.

Estearona.

Bussy, *Diar. de Farm.*, Tom. XIX pag. 643.

3078. El ácido estearico destilado con la cuarta parte de su peso de cal viva, suministra un cuerpo análogo á la acetona; esta es la estearona que está compuesta de:

136 at.	carbono. . .	5203,36 ó bien	84,73
134 at.	hidrógeno. .	837,50	13,63
1 at.	oxígeno. .	100,00	1,64
1 at.	estearona. .	6140,86	100,00

La estearona entra en fusion á los 86°; es menos soluble en el alcohol y en el eter, que la margarona de que hablaremos mas adelante. La estearina y la margarona producen una hermosa llama, y solo entran en fusion á una temperatura elevada; esta propiedad las permitirá el reemplazar con utilidad á la cera y á otros combustibles en el alumbrado de lujo; pero tienen, como los ácidos margarico y estearico, el inconveniente de tener mucha fluidez cuando estan fundidas.

Estearina.

Chevreul, *Investigaciones sobre los cuerpos grasos.*
Braconnot, *An. de quím.* Tom. XCIII, pag. 337.
Saussre, *An. de quím. y de fís.* Tom. XIII, pag. 337.
Vogel, *An. de quím.* Tom. XXXVIII, pag. 154.
Lecanu, *An. de quím. y de fís.* Tom. LV, pag. 192.

3079. Si se trata en frio por el eter cierta cantidad de sebo de carnero hasta que la materia que se esperimenta no disminuya mas de volúmen, el residuo consistirá esencialmente en estearina. Tambien se obtiene vertiendo sobre el sebo de carnero, fundido primeramente al baño maría 506 veces su volúmen de eter, y dejando enfriar la mezcla. En seguida se esprime fuertemente y se obtiene tambien un residuo de estearina sólida, blanca, sin olor y sin sabor.

Comprimiendo esta sustancia se presenta en forma de pequeñas láminas brillantes como la cetína ó como el ácido estearico. Fundiéndola se presenta en masa sin testura cristalina y medio trasparente como la cera, pero infinitamente mas quebradiza, porque se la puede facilmente reducir á polvo. Su punto de fusion está hácia los 45° del centígrado. Cuando se la calienta á mayor temperatura, entra en ebullicion y suministra sin colorearse sensiblemente un producto sólido, del cual por la presion, ó por la cristalizacion en el alcohol se separa ácido estearico.

Aun el alcohol puro no disuelve á la estearina sino por medio del calor, y por el enfriamiento la deja depositar casi en su totalidad bajo la forma de copos blancos nevosos.

El eter hirviendo la disuelve en gran proporcion; pero á la

temperatura de 15° bajo 0, solo contiene 1/200 de su peso de estearina.

La potasa cáustica en disolucion concentrada, la disuelve en caliente originando un verdadero jabon soluble en frio, en el alcohol y en el agua.

Si se descompone la disolucion acuosa de este jabon por el ácido hidroclórico, se obtiene ácido estearico puro que se separa del agua. En el licor ácido que proviene de la descomposicion del jabon, se encuentra cierta cantidad de glicerina. Cien partes de estearina producen 96,8 de ácido esteárico y 8 de glicerina.

La estearina pura contiene :

C^{146}	5586,00	78,02
H^{140}	875,00	12,20
O^{2}	700,00	9,78
	7161,00	100,00

Lo que coincide perfectamente con la fórmula descompuesta.

$$C^{140} H^{134} O^{5} + C^{6} H^{6} O^{2}.$$

En la cual se tendrá 1 at. de ácido esteárico anhidro, combinado con 2 at. de glicerina igualmente anhidra.

La estearina pura existe en mas de una cuarta parte en el sebo de carnero; existe tambien aunque en menor proporcion en la manteca, en el sebo de ternero y probablemente en la mayor parte de las otras grasas de origen animal.

La grasa de hombre, que M. Chevreul indica como de una naturaleza particular, parece que no produce ácido esteá-

rico; cuando se la saponifica contiene una sustancia nacarada, poco ó nada soluble en el eter y que se puede considerar análoga á la precedente; no se ha hecho un examen profundo de esta sustancia.

GLICERINA.

SCHEEL, *opúsculos*. Tom. II, pag. 179.
FREMI. *An. de quím*. Tom. LXIII, pag. 25.
CHEVREUL, *investigaciones sobre los cuerpos grasos*, pagina 338.
VOGEL, *Diar de farm*. Tom. IV, pag. 255.

3080. Este es uno de los productos de la saponificacion de la estearina así como de la mayor parte de las grasas y de los aceites. En otro tiempo se le conocia bajo el nombre de *principio dulce de los aceites*.

La glicerina es un cuerpo líquido, incoloro, sin olor, del aspecto del jarabe, de un sabor azucarado, y enteramente incristalizable. Su densidad es igual á 1,252 á 17° C. La glicerina absorve la humedad del aire, se disuelve en el agua en todas proporciones; echándola sobre los carbones encendidos se inflama, y sometiéndola á la destilacion se descompone en gran parte.

El ácido nítrico la convierte en ácido oxálico, y el ácido sulfúrico la trasforma en azucar. El fermento no la altera como tampoco ninguna disolucion metálica.

La glicerina se forma ó se separa siempre que se somete una grasa ó un aceite á la accion de las bases. Los álcalis, el óxido de zinc, y el óxido de plomo determinan una reaccion que la deja en libertad. Para este efecto se emplea con preferencia este último óxido.

Esto se consigue poniendo partes iguales de aceite de olivas y de litargirio en polvo fino; en una vacía con agua se hace hervir el líquido y se le añade agua caliente á medida que se evapora. La masa se remueve sin cesar con una espátula, á fin de prevenir toda formacion de productos pirogenados.

El litargirio y el aceite desaparecn poco á poco y se obtiene una masa de un blanco amarillento que forma el *emplasto diapalma* de los farmacéuticos. Se añade agua caliente y se decanta el licor acuoso.

Se filtra el líquido y se hace pasar á el una corriente de hidrógeno sulfurado, que precipita al sulfuro de plomo. Se le vuelve á filtrar de nuevo, y se hace evaporar el licor al baño maría; el resíduo que es del aspecto del jarabe, es la glicerina, cuya concentracion se acaba en el vacio en caso de necesidad.

La glicerina tal cual existe en las grasas contiene:

6 at. carbono. . .	229,56 ó bien	49,20
6 at. hidrógeno. . .	37,50	8,00
2 at. oxígeno. . .	200,00	42,80
	467,06	100,00

Pero tal cual se obtiene, contiene ademas 2 at. de agua, y su fórmula viene á ser $C^6 H^6 O_2 + H_2 O$, ó bien :

6 at. carbono. .	229,56 ó bien	39,60
8 at. hidrógeno. .	50,00	8,65
3 at. oxígeno . .	300,00	51,75
	579,56	100,00

Segun esto, y formando la estearina por ejemplo, se establece facilmente la teoría de la *saponificacion*. Con efecto se obtiene :

Estearina = $C^{140}\ H^{134}\ O + C^6\ H^6\ O^2$ que viene á ser:
Acido estear. = $C^{140}\ H^{134}\ O^5 + H^4\ O^2$
Glicerina = $C^6\ H^6\ O^2 + H^2\ O$.

Es decir, que bajo la influencia prolongada del agua y de una base, la grasa ó el aceite, fija á el agua que sirve para hidratar á la glicerina, mientras que el ácido ó los ácidos grasos se cambian en sales que se llaman *jabones*.

Hay que advertir que si se aislan los ácidos formados, tomarán á su vez el agua necesaria para hidratarse.

ACIDO MARGARICO.

Chevreul, *investigaciones sobre los cuerpos grasos*, página 59.

3081. El ácido margarico presenta una grande analogía con el ácido esteprico Es un poco mas fusible: solo exige 60° para entrar en fusion. El ácido margarico con relacion á la fusibilidad y solubilidad se halla intermedio entre el ácido estearico y el ácido oléico; pero se aproxima mucho mas al primero que al segundo. Su nombre derivado de una palabra griega que significa *perla* recuerda el brillo nacarado de este ácido y de el bimargarato de potasa.

Este ácido se obtiene descomponiendo el margarato neutro ó el bimargarato de potasa, ó bien el margarato de plomo por el ácido hidroclórico muy dilatado é hirviendo. En seguida se l

deja fijar, se le lava, se le funde en el agua y se le hace cristalizar en el alcohol.

Tambien se le puede obtener destilando la grasa de hombre, y sometiendo á la presion sobre un papel de estraza el producto de la destilacion, y disolviéndolo despues en el alcohol.

El ácido margarico está formado de:

70 at. carbono. . . .	2675,4 ó bien	79,053
65 at. hidrógeno. . .	405,6	12,010
3 at. oxígeno. . . .	300,0	8,937
1 at. ácido marg. anhid.	3381,0	100,000

1 at. ácido anhidro. .	3381,0 ó bien	96,8
2 at. agua.	112,5	3,2
1 at. ácido hidratado. .	3493,5	100,0

M. Berzelius observa, que si el ácido analizado contenia un poco de ácido oléico, que es menos rico en hidrógeno que él, será muy posible que la composicion real del ácido margarico sea la siguiente:

70 at. carbono. . . .	2675,4 ó bien	78,38
67 at. hidrógeno. . .	418,1	12,59
3 at. oxígeno. . . .	300,0	9,03
1 at. ácido. . . .	3393,5	100,00

El ácido estearico y el ácido margarico, se podran con-

siderar entonces como dos óxidos del mismo radical.

M. Chevreul habia llamado desde luego *ácido margaroso*, al ácido que despues llamó estearico, porque consideraba en efecto como 2º de oxidacion en el mismo radical.

Margaratos. En los margartos neutros el oxígeno de la base es la tercera parte del de el ácido.

Margaratos de potasa. Estos se forman directamente, ó bien se eligen para su estraccion unos jabones ricos en ácido margarico, y desprovistos cuanto sea posible de ácido estearico. Los que se obtienen por medio de la grasa de hombre, ó de la grasa de pato convienen muy bien bajo este aspecto porque solo contienen ácido margarico y ácido oléico. Tambien se puede emplear el jabon de olivas, para lo cual se le purga de oleato de potasa, como si se tratara de preparar los estearatos de potasa. Como las sales neutras son mas dificiles de separar que las sales ácidas, es mejor para preparar el margarato neutro, empezar por obtener el bimargorato. Si está acompañado de biestearato, será necesario desechar los primeros productos de la cristalizacion en el alcohol. Obtenido el bimargarato, se obtendrá la sal neutra, calentando 2 partes de sal ácida con 20 de agua y una de potasa.

El bimargarato neutro de potasa, es mas blando que el estearato, y cristaliza de sus disoluciones en el alcohol hirviendo en forma de lentejuelas menos brillantes. Con 10 veces su peso de agua á 70° forma una disolucion clara, que empieza á enturbiarse hácia los 60°, y á los 15 se trasforma en jalea. Una cantidad de agua mayor le trasforma en bimargarato. El margarato de potasa absorve á la temperatura de 12° y en un aire saturado de humedad, un peso igual al suyo de agua, sin convertirse en líquido. Cien partes de alcohol pueden disolver 1,21 partes en frio de esta sal y 10 partes por

medio del calor. El eter la roba por el calor un poco de ácido margárico.

Cien partes de alcohol cuya densidad sea 0,834 disuelven 31,37 partes de bimargarato de potasa á 67°, y solo retienen 1,31 á 20°.

Añadiendo á la disolucion caliente una gran cantidad de agua se trasforma esta sal en otra que contiene un esceso mayor de ácido.

Margaratos de sosa. Estos presentan la mayor analogia con los margaratos de potasa. La sal neutra se disuelve en 10 veces su peso de agua á 80°, y la disolucion se trasforma á los 54, en una masa gelatinosa formada de sal neutra y de un poco de sal ácida.

Margaratos de plomo. De estos se conocen tres; uno ácido, uno neutro y otro báxico. La sal neutra producida por doble descomposicion contiene agua combinada, y se funde hácia los 75 ú 80°. El que se obtiene por la via seca se funde hácia los 106 ó 112°. El alcohol hirviendo cuya densidad sea de 0,823 disuelve cerca de tres centésimas: mas para disolverle con facilidad, es necesario tenerle en suspension en el alcohol, y evitar el que se aglomere. El eter hirviendo, de 0,737 de densidad, disuelve una centésima parte de su peso.

El margarato de plomo se separa facilmente del oleato, por la accion del eter frio, que no disuelve sensiblemente á la primera sal y que separa enteramente á la segunda, por una digestion prolongada lo suficiente.

MARGARONA.

BUSSY, *Diar. de farm.* tom. XIX, pag. 635.

3082. El ácido margárico mezclado con la cuarta parte de su peso de cal viva, y destilado en una retorta, suministra desde luego, fraccionando los productos, una pequeña cantidad de agua, y despues una masa blanda que contiene á la margarona. Las últimas porciones del ácido esperimentan una descomposicion mas completa, porque al fin de la operacion pasan los productos coloreados. En la retorta queda la cal mezclada con carbonato, y con una pequeña cantidad de carbon, que la comunica un color negro, 40 gramas (801,60 granos) de ácido margárico, tratados por este medio, producen 28 gramas (561,12 granos) de un producto sólido ligeramente amarillo. Somentiendo este producto á la presion, hasta que deje de manchar el papel produce 20 gramas (400,80, granos) de materia seca, que se trata muchas veces por el alcohol hirviendo. Despues de once tratamientos sucesivos, asciende el punto de fusion de la última porcion disuelta, á 77° y queda estacionaria á esta temperatura.

Se debe preferir el ácido margárico que se obtiene por la destilacion del sebo, y que se purifica por la presion y por la cristalizacion en el alcohol, al que se obtiene por la saponificacion, porque aquel no contiene ácido esteárico y porque se le purifica facilmente de los productos líquidos con que se halla unido.

Unos resultados semejantes, se obtienen calentando en una retorta al margarato de cal.

La materia que se obtiene en estas diversas circunstancias es de un blanco puro, muy brillante y nacarado, cuando se la separa del alcohol en que se ha precipitado. Esta materia se funde á los 77°, cristaliza confusamente por el enfriamiento y se aproxima por su aspecto al ácido margárico ó la esperma de ballena. Esta sustancia no conduce la electrici-

dad; se electriza con mucha fuerza por el frotamiento ó por la presion. Triturándola en un mortero de ágata, se advierte que se eleva hácia los bordes del mortero y á lo largo de la maza, y que adhiere al cuerpo que se emplea para removerla. Si se la calienta en una retorta, entra en ebullicion á una temperatura bastante elevada, pasa á la destilacion sin esperimentar alteracion notable y no deja residuo alguno. A una temperatura muy elevada arde sin producir humo, con una llama muy brillante. Lo mismo se verifica cuando se quema una mecha de coton ó de papel que han sido impregnados de esta sustancia. Se disuelve en el alcohol á 36° hirviendo, pero en menos abundancia que el ácido margárico, porque el alcohol solo toma $^1/_{50}$ de su peso. La materia se divide desde luego en glóbulos que pasan á ocupar la parte inferior y que se disuelven por la agitacion. La mayor parte de la materia se precipita por el enfriamiento; el agua la precipita tambien de esta disolucion. El alcohol á 40° la disuelve con mayor facilidad y en cantidad mayor. La disolucion se trasforma en masa por el enfriamiento. El eter sulfúrico disuelve en caliente mas de un quinto de su peso, de cuya cantidad la mayor parte se precipita por el enfriamiento. El eter acético disuelve una gran cantidad en caliente, y por el enfriamiento el líquido se trasforma en masa nacarada: lo mismo se verifica con la esencia de trementina. No se mezcla con el fósforo por la fusion, pero le disuelve en cierta cantidad: con el alcanfor se combina en todas proporciones.

Tratándola por una disolucion de potasa concentrada é hirviendo no esperimenta ninguna alteracion. El ácido sulfúrico la colora y la descompone con desprendimiento de ácido sulfuroso. Una grama (20,04 granos) de esta sustancia caliente con 2 gramas (80,08 granos) de ácido sulfúrico en un tubo de

vidrio, se colora desde luego en rojo, despues en pardo, luego en negro subido, y al cabo de algunos instantes se trasforma la materia completamente en una masa carbonosa. Esta reaccion está acompañada de un desprendimiento considerable de ácido sulfuroso y de pequeñas detonaciones. El ácido nítrico solo la ataca muy débilmente, y esto con el auxilio del calor; espuesta en un tubo á la accion de una corriente de cloro desecado, y bajo la influencia de una temperatura suave, se trasforma completamente en un producto incoloro, trasparente, líquido y biscoso á la temperatura ordinaria.

Esta materia, á la cual M. Bussy ha dado el nombre de margarona, presenta alguna analogía con la parafina, á la cual se aproxima tambien por su composicion; pero difiere de esta esencialmente en que se funde á los 77° y la parafina á los 36, y en que el ácido sulfúrico la descompone completamente, mientras que sobre la parafina no tiene accion alguna.

La margarona contiene:

68 at. carbono. . . .	= 2601,68	ó bien	83,37
67 at. hidrógeno. . .	= 418,75		13,42
1 at. oxígeno.	= 100,00		3,21
	3120,43		100,00

La margarona, cuya fórmula es $C^{68} H^{67} O$, se puede representar por el hidrógeno carbonado, mas el ácido carbónico. En efecto, $C^{68} H^{67} O = CO + C^{67} H^{67}$. Segun esto es natural juzgar que tratando la margarona por los álcalis cáusticos, á una temperatura elevada, se separa de ella medio átomo de ácido carbónico que puede formar, y que se obtendrá tambien de la parafina. Esto es lo que sucede efectiva-

mente, pero de una manera incompleta, sin duda porque no hay combinacion entre la margarona y el álcali á una temperatura baja, y porque cuando se acaba de calentar la mezcla, la volatibilidad de la margarona la permite escaparse en gran parte, á la accion de la base. Sin embargo, cuando se la destila con la mitad de su peso de cal cáustica, se obtiene por producto una materia, cuyo punto de fusion no pasa de 60°, poco mas ó menos, y cuyos caracteres se aproximan á los de la parafina. El residuo contiene cierta cantidad de carbonato de cal. Es probable que multiplicando estos tratamientos de una manera conveniente, se llegará á convertir completamente la margarona en parafina.

Así el ácido margárico podrá representarse por el ácido carbónico, mas por el hidrógeno bicarbonado, si se sustraen desde luego, por medio de la destilacion con la cal, los dos tercios de ácido carbónico que puede producir, y queda trasformado en margarona; y si se separa en seguida el último tercio, se le convierte en parafina.

Margarina.

Lecanu, *An. de quím. y de fís.*, tom. LV, pág. 204.

3083. Esta es probablemente la materia sólida que acompaña á la estearina impura, y que constituye la parte soluble en el éter.

Esta sustancia existe en el sebo del carnero, en la manteca y en algunas otras grasas animales. Se la puede obtener abandonando á una evaporacion espontánea los licores etéreos que provienen del tratamiento del sebo del carnero en la preparacion de la estearina. Cuando los licores han dejado depositar

una parte de la materia sólida que contienen, se recogen los copos sobre un lienzo, se les esprime fuertemente, y se los espone á un calor prolongado en el baño maria.

Esta materia es mucho mas fusible que la estearina pura descrita anteriormente. Entra en fusion hácia los 47°. Con el alcohol se conduce al poco mas ó menos de la misma manera que la estearina, bien sea por medio del calor, bien en frio; pero el éter frio la disuelve en mucha mayor proporcion. Así una mezcla de 2 gramas (40,08 granos) de esta materia, y 5 gramas (100,20 granos) de éter forman una disolucion completa á + 18°; si la mezcla está hecha en las proporciones de 10 partes de éter y 2 de materia, será completa la disolucion á + 16°, y no se enturbiará sino á + 12.

La potasa cáustica la trasforma en glicerina por una parte, y por otra en una masa ácida, formada en gran parte de un ácido fusible á los 66°.

Para hacer conocer la composicion elemental de esta materia, y para dar una perfecta esplicacion de la naturaleza del ácido que forma por el contacto con los álcalis, son necesarios nuevos esperimentos.

Acido oleico.

Chevreul, *Investigaciones sobre los cuerpos grasos*, página 75.

Braconnot, *An. de quím.*, tom. XCIII, pág. 250.

3084. El ácido oleico se prepara descomponiendo el oleato de plomo ó el oleato de potasa, cuya preparacion indicaremos mas adelante, por el ácido hidroclórico dilatado en agua, ó por una disolucion de ácido tártrico. El ácido oleico

se aparta del licor ácido con el aspecto de un aceite, que se separa y trata por el agua caliente. Muchas veces contiene un poco de ácido margárico, del cual se le despoja sometiéndole á un frio graduado; cuando el ácido margárico ha formado cristales, se los separa filtrando el líquido á través de un papel. Esta operacion se reitera hasta que el ácido no suministra mas cristales, aun á la temperatura de 0°. Si el ácido está coloreado en amarillo, se le separa la materia colorante, disolviéndole en el alcohol y precipitándole por el agua.

El ácido oleico puro es un aceite incoloro, de un olor y de un sabor algo rancios. Su densidad á 18° es de 0,898. A una temperatura un poco mas baja de 0°, se trasforma en una masa blanca formada de agujas. No se disuelve sensiblemente en el agua, y se mezcla en todas proporciones con el alcohol de 0,822 de densidad. Enrojece la tintura del tornasol; se une facilmente á los ácidos margárico y esteárico, y se conduce como ellos en la destilacion.

Segun M. Chevreul, debe considerarse este ácido como compuesto de:

140 at. carbono. . . .	=5350,8 ó bien	81,09	100,00
120 at. hidrógeno. . .	= 748,8	11,34	
5 at. oxígeno. . . .	= 500,0	7,57	
2 at. ácido oleico anhidro.	=6599,6	96,7	
4 at. agua.	= 225,0	3,3	
2 at. ácido oleico hidratado.	=6824,6	100,0	

Oleatos. En estas sales, como en los estearatos, el oxígeno del ácido es al de la base como 5 es á 2, cuando la sal

es neutra. Estos difieren mucho, por sus caractéres esteriores, de los estearatos y de los margaratos. En general estan desprovistos de la propiedad de cristalizar, y los que no son enteramente insolubles, son mucilaginosos antes de la desecacion. Generalmente son muy fusibles.

Oleato de potasa. Cuando no se prepara directamente el oleato de potasa, se le estrae de un jabon de potasa muy rico en ácido oleico, tal como el del aceite del lino ó el de cañamones, que solo contiene algunos centésimos de margarato mezclados con oleato. Este jabon bien desecado se trata por el alcohol anhidro y frio, que solo disuelve al oleato. Se evapora esta disolucion, y el residuo se vuelve á tratar por la cantidad mas pequeña posible de alcohol anhidro y frio, á fin de separar todavia un poco de margarato. El oleato está entonces al poco mas ó menos puro. Evaporando lentamente la disolucion alcohólica, se obtiene algunas veces esta sal cristalizada.

Tambien se puede preparar por otro medio el oleato de potasa; este consiste en disolver el jabon en el agua caliente, y añadir á ella una gran cantidad de agua, y en separar por medio del filtro al bimargarato que se deposita acompañado de biestearato, si es que el jabon contiene ácido esteárico. El licor se concentra y se le satura por el ácido hidroclórico, y la potasa queda libre; se dilata en mucha agua, se le filtra, y se reitera este tratamiento hasta que deje de depositarse una materia nacarada, por la adicion de una gran cantidad de agua. Para obtener el oleato de potasa que queda, se evapora la disolucion y se añade á ella cloruro de potasio, que separa el oleato del agua; se le deja escurrir sobre el papel, se le esprime bien, y se le disuelve en el alcohol anhidro para purificarle.

El oleato de potasa tiene un sabor amargo y al mismo tiempo alcalino. Mezclado con 2 veces su peso de agua, se infla y forma una jalea trasparente. Doblando esta cantidad de agua, se obtiene un licor del aspecto del jarabe, que corre formando hilos. Una cantidad mayor no le enturbia, pero despues de un espacio de tiempo bastante prolongado, parece que deposita un sobre-oleato mucilaginoso. La potasa cáustica ó una sal soluble, incapaz de descomponer el oleato de potasa, separa este compuesto del agua que le tiene en disolucion. Esponiéndole al aire húmedo se hincha lentamente, absorviendo 5 partes de agua para cada 3 de sal. El alcohol á 50° disuelve su peso de oleato de potasa, y se convierte en sólido por el enfriamiento. El alcohol, cargado de la mitad de su peso de esta sal, se enturbia á 12°, y retiene 46,4 partes de sal por 100 de líquido. El éter disuelve 3,43 por 100 cuando está hirviendo, y no se enturbia por el enfriamiento.

El violeato de potasa forma una masa gelatinosa, que puede mezclarse con 15 veces su peso de agua sin disolverse ni descomponerse. Esta sal se disuelve en el alcohol, en caliente y en frio. La disolucion enrojece la tintura del tornasol; pero el licor enrojecido vuelve á pasar al azul por la adicion de una cantidad suficiente de agua, aun cuando no se forma un precipitado visible.

Oleato de sosa. Esta sal tiene poco olor y un sabor ligeramente alcalino. El agua fria disuelve un décimo de su peso. Una cantidad mayor de agua no precipita suboleato, al menos por un corto espacio de tiempo.

Oleato de barita. Este es insípido é insoluble en el agua. El alcohol hirviendo disuelve una pequeña cantidad: tambien se disuelve en el ácido oleico.

Oleato de magnesia. Esta sal forma unos granos blancos semi-traslucientes, que se reblandecen entre los dedos.

Oleato de cobre. Esta sal es verde: el calor del sol es suficiente para convertirla en líquido.

Oleatos de plomo. La sal ácida es líquida á 25°, y á una temperatura mas baja forma una masa biscosa. El alcohol disuelve un poco por medio de la ebullicion, y deposita sal neutra por el enfriamiento. La esencia de trementina y el aceite de petrolo la disuelven, así como al oleato neutro.

El oleato neutro de plomo retiene agua, cuando se le prepara por la via húmeda. Se funde entre 62 ó 67°; el alcohol y el éter le disuelven lentamente en frio, y rápidamente por el calor, sin alterar su neutralidad.

OLEONA.

BOSSY, *Diar. de farm.*, tom. XIX, pág. 644.

3085. Cuando se trata el ácido oleico por la cal, como los dos precedentes, se obtiene tambien por residuo carbonato de cal; pero el producto destilado consiste en una materia líquida, aun desde el principio de la operacion. No deja depositar sino algunas señales de sustancia sólida. Esta materia no es ácida ni saponificable, y parece ser con respecto al ácido oleico lo que son á los dos ácidos precedentes la margarona y la estearona. La dificultad de obtener el ácido oleico puro, y la de aislar completamente la oleona de los otros productos líquidos que puede dar la destilacion, no han permitido hasta aquí el fijar por la esperiencia su composicion y sus relaciones con el ácido de que proviene; pero la analogía nos autoriza para considerarla como ácido oleico, menos el

ácido carbónico; y si se admite para la composicion del ácido oleico la fórmula $C^{140} H^{120} O^{5}$, la de la oleona será $C^{136} H^{120} O = C^{140} H^{120} O^{5} - C^{4} O^{4}$.

ELAIDINA.

F. BOUDET, *An. de quim. y de fis.*, tom. L, pág. 391.

3086. Buscando M. Boudet, farmacéutico de Marsella, en estos últimos años un medio á propósito para distinguir los aceites de oliva y los de semillas, encontró que el nitrato de mercurio gozaba la propiedad de solidificar al aceite de olivas, con mucha mas prontitud que al aceite de granos ó semillas. El método de ensayar los aceites, que está fundado en esta propiedad, se describirá mas adelante. Ahora vamos á dar á conocer la naturaleza de los cuerpos que se producen en esta reaccion.

El nitrato de mercurio, segun M. Felix Boudet, obra en razon del ácido nitroso que contiene, lo cual le ha permitido sustituir el ácido nitroso al nitrato de mercurio en la preparacion de estos nuevos cuerpos, cuya naturaleza ha reconocido el primero.

Cuando se introduce el aceite de olivas en un matraz, y se añaden 3 centésimas de su peso de ácido nitroso mezclado con 9 centésimas de su peso de ácido nítrico á 38°, y se agita la mezcla de tiempo en tiempo, el aceite se solidifica de tal modo, al cabo de 70 minutos, que queda inmóvil en el frasco cuando este se invierte boca abajo. Disminuyendo la dósis de ácido, se necesita mas tiempo para producir este efecto; pero 1/200 de ácido nitroso son suficientes para determinarle en siete ú ocho horas.

Los aceites de lino, de cañamones, de adormideras y de fabuco no se solidifican por 1/50 de ácido nitroso mezclado con 3/50 de ácido nítrico. Los aceites de olivas, de almendras amargas, de almendras dulces, de avellanas y de nuez de anacardo, se solidifican con mas ó menos rapidez y forman el mismo producto, es decir, un cuerpo graso de nueva especie, que M. Felix Boudet designa bajo el nombre de *elaidina*.

El aceite de ricino se solidifica igualmente, pero da un producto distinto que estudiaremos mas adelante.

El aceite de colza no se ha estudiado todavia.

Los aceites sólidos son blancos ó amarillentos, segun se hace uso del ácido hiponítrico ó del nitrato de mercurio. En los dos casos su olor es el de la pomada citrina, y al cabo de algunos dias su superficie presenta una clase de eflorescencia de una blancura perfecta, y mucho mas ligera que la masa. El alcohol á 36° los disuelve en muy pequeña contidad, pero separa de ellos con mucha facilidad la materia amarilla que los colora. Estos aceites no alteran el color azul del tornasol cuando estan formados bajo la influencia del ácido hiponítrico; pero cuando resultan de la accion del nitrato de mercurio, son ligeramente ácidos, y presentan algunas particularidades debidas á los compuestos que acompañan al ácido hiponítrico en este nuevo reactivo.

Todas estas propiedades son comunes á las cuatro especies que hemos citado. En cuanto á las que van á ser descritas, solo se han demostrado en el aceite de olivas. Sin embargo, por analogía se las puede atribuir igualmente á los aceites de almendras dulces, de avellanas y de nuez de anacardo.

El aceite de olivas, solidificado por el nitrato de mercurio, reduce al mercurio; y al cabo de algun tiempo su color,

que desde luego era amarillo, cambia en agrisado.

Calentando con el alcohol al aceite de olivas solidificado, pierde su color amarillo, y adquiere un blanco como el de la manteca. Comprimiéndole entre papel sin cola, se separa una pequeña porcion de materia oleosa, y deja la elaidina.

3087. La elaidina pura no se colora por la potasa, por el amoniaco ni por el hidrosulfato de amoniaco, lo que prueba que el color desenvuelto por estos reactivos en la elaidina amarilla, no pertenece á la materia grasa que la acompaña, y de la cual la despoja el alcohol. La elaidina se funde á los 36° cent., y se disuelve en todas proporciones en el éter sulfúrico; pero no sucede lo mismo en el alcohol á 0,897 de densidad é hirviendo, porque una parte de elaidina no se disuelve en menos de 200 partes de alcohol en estas circunstancias. La disolucion se enturbia sin cristalizar, por el enfriamiento.

Si se tratan en caliente 4 partes de elaidina por una de potasa ó de sosa cáustica, y 2 partes de agua, la saponificacion se verifica con facilidad, sin presentar ningun fenómeno digno de atencion. En este caso se forma glicerina, y una materia grasa ácida que se une á la potasa ó á la sosa.

El jabon obtenido de este modo se enturbia en el agua, sobre todo si está caliente este líquido; pero por poco concentrada que se encuentre su disolucion, se trasforma en masa trasparente por el enfriamiento; y si se añade una cantidad suficiente de sal marina, el jabon, que se descompone en parte, se separa del líquido y se reune á la superficie. El ácido hidroclórico caliente descompone facilmente á la elaidina, y deja en libertad á una materia grasa ácida, que se presenta desde luego bajo la forma de un aceite fluido, pero

que se congela por el enfriamiento en una masa sólida y cristalina.

Este ácido, que difiere de todos los ácidos grasos conocidos, ha recibido el nombre de ácido *eláidico*; se forma igualmente en la saponificacion de la elaidina, de los aceites de olivas, de almendras dulces, de avellanas y de nuez de anacardo.

El ácido eláidico, así como la elaidina, no se obtiene inmediatamente con su punto de fusion característico, cuando no ha sido preparado con la elaidina pura. Se funde ordinariamente á 5 ó 6°, punto demasiado bajo; pero la cantidad de materia oleosa que esta diferencia supone en él, es tan débil que se la puede despreciar.

Calentando rápidamente la elaidina en una retorta de vidrio, entra inmediatamente en ebullicion; se deja sentir un olor vivo y penetrante; se desprenden gases, y se recoge en el recipiente un producto líquido, que forma al poco mas ó menos la mitad del volumen de la elaidina que se emplea, y que por el enfriamiento se trasforma en una masa de consistencia mantecosa.

Este producto contiene agua, ácido acético, un aceite volátil odorífico, un líquido oleoso empirreumático, y se caracteriza sobre todo por el ácido eláidico que contiene.

Este ácido se separa de otras sustancias que le acompañan, lavándole muchas veces con agua caliente, comprimiéndole entre dos hojas de papel de filtro, y por medio de muchas disoluciones y cristalizaciones sucesivas en el alcohol. Conduciéndole así al estado de pureza, presenta las mismas propiedades que el ácido eláidico obtenido por la accion de los álcalis sobre la elaidina.

Los últimos productos de la destilacion son bastante aná-

logos al primero; se distinguen de este esencialmente, sin embargo, en que ofrecen un color moreno mas subido, y en que no contienen sensiblemente ácido eláidico, mientras que se encuentra en ellos otro ácido cristalizable en pequeñas agujas solubles en el agua, de la cual le precipita en un color blanco el acetato de plomo; este precipitado está dotado de todos los caractéres del ácido sébico: por último, en el fondo de la retorta se encuentra un residuo carbonoso.

Acido elaidico.

F. Boubet, *An. de quim. y de fis.*, tom. L, pág. 406.

3088. El ácido eláidico se funde á 44°; cuando está fundido se mezcla en todas proporciones con el éter y el alcohol. Cristaliza de su disolucion en este último beículo, en forma de lentejuelas mas brillantes que todos los demas ácidos grasos precedentes.

Pasa á la destilacion, sin que se altere en su mayor parte. Los carbonatos alcalinos se descomponen completamente por este ácido.

Segun los esperimentos de M. Boudet, 100 partes de ácido eláidico anhidro se combinarán en el ácido hidratado con 2,73 partes de agua, que contienen 2,338 partes de oxígeno, y en las sales neutras con una cantidad de óxido que contiene 2,935 de oxígeno.

Elaidatos. M. Boudet obtiene los elaidatos neutros de potasa y de sosa, calentando el ácido eláidico con una disolucion de carbonato de estas bases en esceso, haciendo evaporar la disolucion hasta sequedad, y tratando el residuo por el alcohol caliente, que solo disuelve al elaidato. Con las di-

soluciones de los elaidatos de potasa y de sosa en el agua, se obtienen los otros elaidatos por doble descomposicion.

Elaidato de sosa. Este cristaliza en el alcohol en forma de lentejuelas mas ligeras y brillantes todavia que el ácido. Se separa de su disolucion acuosa caliente en forma de agujas argentinas por medio de una evaporacion moderada. Cuando la disolucion se dilata en una cantidad de agua muy grande, se enturbia, se hace alcalina y deposita lentejuelas cristalinas de bi-elaidato.

El elaidato de potasa cristaliza en agujas ligeras brillantes; debe presentar las mismas reacciones que el de sosa.

El elaidato de magnesia no parece soluble en el agua, y se disuelve un poco en el alcohol.

El elaidato de plomo es un poco mas soluble en el alcohol, pero insoluble en el agua.

El elaidato de mercurio es un poco soluble en el éter.

Acido margaritico.

Bussy y Lecanu, *Diar. de farm.*, tom. XIII, pág. 57.

3089. Los productos que acabamos de describir pertenecen en su mayor parte á los aceites ó grasas conocidas. Hay otros que se forman cuando se trata por unos procedimientos análogos al aceite de ricino, que por esta clase de reacciones y por sus propiedades se clasifica parte en la gran familia de los cuerpos grasos. Vamos á describir el método que se emplea para preparar los diversos ácidos que provienen del aceite de ricino.

Se saponifican 8 partes de aceite de ricino por 2 partes de hidrato de potasa disueltas en 4 partes de agua. Calen-

tando esta mezcla se la hace pasar en algunos minutos al estado de una masa biscosa y trasparente, que se disuelve completamente en el agua. Este jabon posee un sabor estremadamente amargo, que proviene tal vez de su mezcla con una resina muy acre, que M. Soubeiran ha obtenido. Precipita por el cloruro de calcio la disolucion del jabon de potasa, y disuelve el jabon de cal en el alcohol hirviendo. Dejando enfriar el licor, deposita una parte de este jabon; y evaporando la disolucion hasta sequedad despues de haberla filtrado, y tratando el residuo por el éter, este solo disuelve la resina. En este jabon han encontrado los Sres. Bussy y Lecanu tres ácidos grasos diferentes, que se obtienen mezclados, saturando la base por el ácido hidroclórico; se obtendrian evidentemente mas puros sirviéndose del jabon calcáreo despojado de resina, en lugar del jabon de potasa.

La mezcla de estos tres ácidos forma un aceite amarillo rojizo, que á la temperatura de 15 ó 18° deposita una pequeña cantidad de materia sólida: este es el ácido margarítico. Se le esprime entre dos hojas de papel; se le disuelve en el alcohol hirviendo, y cristaliza por el enfriamiento en escamas nacaradas.

El ácido margarítico entra en fusion á una temperatura que pasa un poco de los 130°, y se descompone parcialmente por la destilacion.

Las combinaciones del ácido margarítico con las bases, se asemejan mucho á las sales de los ácidos precedentes. El margaritato de magnesia es insoluble en el alcohol.

Los Sres. Bussy y Lecanu han hallado en el ácido margarítico hidratado 70,5 de carbono, 10,91 de hidrógeno, y 18,59 de oxígeno.

Acido ricinico.

Bussy y Lecanu, *Diar. de farm.*, tom. XIII, pág. 57.

3090. El ácido ricínico se funde á 22°; se destila á una temperatura algo superior. Es insoluble en el agua, y muy soluble en el alcohol y en el éter; sus disoluciones enrojecen fuertemente la tintura del tornasol. Una parte de alcohol á 12° disuelve tres de ácido ricínico. El licor se enturbia por el agua pero se aclara á la temperatura de la ebullicion, á menos que no sea muy considerable la cantidad de agua añadida.

Para obtenerle se destila la materia oleosa que queda despues de la separacion de los cristales del ácido estearo-ricínico, hasta que haya pasado la tercera parte del líquido. El producto destilado consiste principalmente en ácido ricínico; pero todavia está mezclado con ácido elaídico, del cual se le purga comprimiéndole entre dos hojas de papel de estraza. El primero queda bajo la forma de una masa nacarada.

El ácido ricínico hidratado está compuesto de 73,59 carbono, 9,86 hidrógeno y 16,58 oxígeno.

Ricinatos. Los ricinatos de potasa, de sosa y de amoniaco son solubles en el agua y en el alcohol. Su disolucion acuosa produce unos precipitados caseiformes con los cloruros de calcio y de magnesio.

El ricinato de magnesia es soluble en el alcohol, y cristaliza en forma de agujas nacaradas; puede disolverse en este líquido aun con un esceso de base, y la disolucion ejerce entonces sobre los colores vegetales una reaccion alcalina.

Los ricinatos de plomo neutro y básico se disuelven igualmente en el alcohol.

Acido elaiodico.

Los Sres. Bussy y Lecanu obtienen este ácido haciendo hervir en el alcohol los papeles de estraza que se emplean para la preparacion del ácido ricínico. El ácido elaiodico queda despues de la evaporacion del alcohol bajo la forma de un aceite amarillo, que tiene un olor débil y sabor acre. No se congela sino á un frio de muchos grados bajo 0. Es insoluble en el agua y se mezcla en todas proporciones con el alcohol.

El ácido elaiodico forma con la magnesia y el óxido de plomo unas sales solubles en el alcohol, de cuya propiedad parece que gozan las demas sales que forma.

Este ácido no ha sido añalizado.

Palmina.

3092. El aceite de ricino difiere bajo tantos aspectos de los aceites grasos comunes que no será fácil confundirle con ellos. Su destilacion ofrece por ejemplo, algunos fenómenos dignos de indicarse. Esta operacion marcha como de ordinario en tanto que no ha pasado la tercera parte del aceite, suministrando algunos gases, y un producto líquido que contiene un aceite volátil, ácido acético, ácido ricínico y ácido elaiódico; pero ninguna cantidad de ácido margárico. Así que la tercera parte del aceite ha pasado á la destilacion, el resíduo se hincha de repente, llena la retorta y aun llega al recipiente bajo la forma de una materia amarilla, esponjosa y elástica. Segun esto debia esperarse encontrar en este aceite

unos efectos particulares producidos por el ácido hiponítrico; y asi es precisamente como se verifica.

Cuando se hace obrar sobre el aceite de ricino al nitrato de mercurio, ó al ácido hiponítrico, en las proporciones indicadas para el aceite de olivas, se trasforma en una masa sólida y de una apariencia análoga á la de la cera. La solidificacion del aceite de ricino es ocho veces mas lenta que la del aceite de olivas.

El aceite de ricino, despues de la adicion del reactivo, se colora en amarillo dorado, queda líquido durante muchas horas y aun durante muchos dias, segun la proporcion del ácido hiponítrico; por último, se opaliza y espesa gradualmente hasta que se trasforma en una masa amarilla, trasluciente, cerosa y estriada, que cousiste esencialmente en *palmina*. Esta solidificacion se verifica en 7,20 ó 60 horas y aun mas, segun que se ha empleado 1/20, 1/86, 1/200, ó una proporcion mas débil todavia de ácido hiponítrico.

Si la proporcion de ácido es mayor, y asciende, por ejemplo, al tercio ó la mitad del peso del aceite, la mezcla produce un gran desprendimiento de calor, la temperatura se eleva á 50 ó 60°, se manifiesta una violenta efervescencia, el aceite pierde su trasparencia y se hace biscoso, quedando en este estado.

La palmina está coloreada en amarillo, cuando está preparáda con el ácido hiponítrico; pero cuando está pura es enteramente blanca. Entonces presenta una fractura cerosa, y la temperatura de su punto de fusion asciende á 66°. La palmina algunas veces adquiere dureza al cabo de muchos meses ; se hace quebradiza como el vidrio y presenta un aspecto enteramente resinoso, esparce un olor que recuerda el del aceite volátil que se encuentra entre los productos de la

destilacion del aceite de ricino. Este olor es mas sensible cuando se hace hervir la palmina con el agua, y operando sobre una retorta puede recogerse un agua destilada aromática, pero que no tiene señal alguna de aceite esencial. La palmina es muy soluble en el alcohol y en el eter. Cien partes de alcohol á la temperatura de 30° y concentrado á los 36, disuelven 50 partes de palmina; esta sustancia es mucho mas soluble en el alcohol hirviendo y por el enfriamiento, se deposita bajo la forma de pequeños granos opalinos que no presentan ninguna apariencia cristalina. Por último, cuando está fundida la disuelve el eter en todas proporciones.

Si se trata la palmina por una disolucion de potasa concentrada é hirviendo, esparce un olor fuerte de aceite volátil que la caracteriza y se saponifica con facilidad, aunque mas lentamente que el aceite de ricino. Esta sustancia está formada de glicerina y un compuesto particular análogo á los jabones ordinarios, que se disuelve en el alcohol y en el agua. Su disolucion acuosa se cubre de moho por la agitacion, y cuando se la añade una cantidad conveniente de sal marina, el jabon que se descompone en parte, se reune enteramente á la superficie del líquido, de tal manera que este no se enturbia por el ácido hidroclórico.

Si despues de haber disuelto este jabon en caliente, en una gran cantidad de agua, se vierte en él un esceso de ácido hidroclórico, se descompone y suministra una materia grasa ácida, que se reune en masa cristalina por el enfriamiento: esta es el *ácido pálmico.*

Cuando se calienta la palmina en una retorta de vidrio, se funde inmediatamente, aumenta de volúmen y entra en ebullicion; entonces hay un desprendimiento de gases, de vapor de agua, y un aceite parduzco, líquido á la tempera-

tura ordinaria, que exhala un fuerte olor de aceite volátil, y que representa al poco mas ó menos la mitad del aceite que se ha empleado. Cuando se llega á este punto se detiene la destilacion, el resíduo que aun se encuentra por destilar se hincha de repente, sin que sea posible evitarlo, y llena toda la capacidad y el cuello de la retorta. Esta materia de apariencia resinosa ofrece la mayor analogía con la que se produce á la misma época y de la misma manera, durante la destilacion del aceite de ricino, sin otra diferencia que en vez de representar el hermoso color amarillo dorado que pertenece á este último; presenta un pardo rojo subido.

El producto de la destilacion es líquido á la temperatura ordinaria, y forma cerca de la mitad del peso de la palmina que se ha empleado. Destilándola de nuevo con el agua, suministra al poco mas ó menos el tercio de su peso de aceite volátil odorífero, y deja por residuo un aceite fijo muy ácido, soluble en todas proporciones en una disolucion acuosa débil de potasa y líquido á la temperatura de 0.

Triturando este aceite en frio con un décimo de su peso de magnesia calcinada, se efectua la combinacion con mucha rapidez; hay un desprendimiento de calor, la masa se espesa, se vuelve dura, frágil y trasparente. Esta combinacion magnesiana se disuelve facilmente en el alcohol, por medio del cual se la divide en dos partes, de las cuales una es mas soluble que la otra.

La parte menos soluble descompuesta por el ácido sulfúrico debilitado, suministra una materia oleosa, que permanece líquida á la temperatura de 0; esta se coagula ligeramente y presenta un poco de materia sólida, pero en tan pequeña cantidad que apenas forma una fraccion apreciable del peso de la palmina, de la cual es el producto. Asi, la pal-

mina, ya que bajo la influencia de los alcalis, se trasforma inmediatamente en ácido pálmico, fusible á 50°, ya que este ácido se destile en gran parte sin alteracion, parece evidente que la palmina no produce ácido pálmico por la destilacion. Seria necesario estudiar mas profundamente el ácido formado por la destilacion de la palmina. Es muy posible que este ácido sea idéntico al ácido elaiodico.

ÁCIDO PALMICO.

3093. El ácido pálmieo se prepara por medio de la palmina del mismo modo que el ácido elaidico por medio de la elaidina, pero es mucho mas dificil obtenerle cristalizado, y muchas veces su disolucion alcohólica se separa en un licor oleoso que sobrenada y se fija en la superficie, mientras que la disolucion que se halla debajo, produce unos cristales mas ó menos regulares.

Esta sustancia forma unas agujas del aspecto de la seda; entra en fusion á 50°, y á esta temperatura se mezcla en todas proporciones con el alcohol y el eter. Se destila en parte sin descomponerse y la porcion que se descompone produce una materia oleosa empirreumática; deja un resíduo de carbon y esparce un olor semejante al que se manifiesta en la destilacion del aceite de ricino.

En el agua del ácido pálmico hidratado hay 3,4 partes de oxígeno por 100 de ácido, así como en la base de los palmatos neutros.

Palmatos. Estas sales se preparan como los elaidatos.

El palmato neutro de sosa, tiene una reaccion alcalina sobre los colores vegetales; su disolucion alcohólica en caliente se trasforma en masa por el enfriamiento sin producir cristales;

su disolucion acuosa tampoco los produce. Una gran cantidad de agua le descompone y forma una bí-sal soluble en el alcohol y cristalizable en agujas.

El palmato de magnesia es soluble en el alcohol, sobre todo en caliente, y se deposita por el enfriamiento en forma de pequeñas placas, fusibles á una temperatura inferior á 100°.

El palmato de cobre es de un hermoso color verde, y se disuelve un poco en el alcohol hirviendo; pero prolongando la accion de este durante algun tiempo, termina por trasformarle en ácido que se disuelve, y en óxido moreno que se precipita.

El palmato de plomo se disuelve facilmente en el alcoho hirviendo. La disolucion saturada se trasforma por el enfriamiento en una jalea trasparente, y la disolucion dilatada deposita unas agujas del aspecto de la seda.

El palmato de plata es insoluble en el agua y en el alcohol, y se disuelve en el amoniaco.

Acido rocelico.

3094. Este ácido es sólido; cuando ha estado fundido se trasforma á los 122° en una masa cristalina. Es infusible en el agua caliente ó fria; se disuelve en menos del doble de su peso de alcohol hirviendo, y cristaliza durante el enfriamiento en agujas cortas. Es muy soluble en el eter, y se separa de él en el estado de cristales, que se reconocen por el microscopio en forma de pequeñas tablas cuadradas, que no abandonan el agua por la fusion; el ácido rocélico se descompone, al menos en parte, por la destilacion, se inflama á una temperatura suficientemente elevada, y arde lo mismo que las grasas.

El ácido rocélico se ha descubierto por M. Héeren en la *rocella tinctoria*. Para obtenerle se trata este niquel por el amoniaco concentrado, se dilata la disolucion, y se mezcla con ella una disolucion de cloruro de calcio; se lava el precipitado que se forma, y se le descompone por el ácido hidroclórico. Volviéndole á tratar en seguida por el eter sulfúrico, este disuelve al ácido rocélico perfectamente puro.

Segun el análisis de M. Liebig, este ácido estará formado de :

34 at. carbono. . .	1299,48 ó bien	68,42
32 at. hidrógeno. . .	199,68	10,53
4 at. oxígeno... . .	400,00	21,05
1 at. ácido roc. anhid.	1899,16	100,00

M. Liebig se ha visto conducido á creer que está compuesto de:

32 at. carbono. . .	2223,04 ó bien	67,60
32 at. hidrógeno. . .	187,50	10,35
4 at. oxígeno. . . .	400,00	22,05
1 at. ácido. . . .	1810,54	100,00

Puede concluirse de aquí que este análisis exige verificacion, y que no se debe considerar por lo tanto como definitivo.

Rocelatos. Estas sales tienen mucha analogia con los jabones. Las disoluciones de los rocelatos de potasa y de amoniaco se cubren de moho por la agitacion. El ácido rocélico

contiene cuatro veces tanto oxígeno como la cantidad de base que neutraliza.

Rocelato de potasa. Esta sal cristaliza en láminas finas; es muy soluble en el agua.

Rocelato de cal. Este forma un precipitado blanco insoluble en el agua; parece que no es susceptible de admitir un esceso de ácido ni un esceso de base.

Acido escúlico.

Fremi, *observaciones inécditas.*

3095. Triturando las castañas de Indias pulverizadas por el alcohol á 36°, se obtiene por la evaporacion una materia biscosa, ligeramente coloreada en amarillo, que se deposita algunas veces en el alcohol en forma de copos. Esta materia se asemeja mucho á la que M. Bussy ha estraido de la saponaria de Egípto y que ha llamado saponina.

M. Frémy ha observado que por un tratamiento muy sencillo podria producirse por una ú otra de estas saponinas un ácido particular. Existe sin embargo entre la saponina de las castañas de Indias y las de la saponaria algunas diferencias aunque poco sensibles.

Cuando se trata la saponina de las castañas ó la de la saponaria por los ácidos en frio, no se produce nada; pero cuando se hace pasar el licor á una temperatura de 90 á 100° en el instante se precipita una materia blanca: esta es el ácido escúlico.

Tratando por la potasa en esceso é hirviendo á la saponina de las castañas de Indias, se produce una combinacion de materia colorante, con la potasa, y al mismo tiempo, ácido es-

cúlico que se combina con el alcali. La combinacion de la materia colorante con la potasa, es insoluble en el alcohol débil, mientras que el esculato de potasa se disuelve en este vehículo. Tratando este esculato de potasa por un ácido frio, se precipita en el mismo instante el ácido escúlico.

El ácido escúlico es insoluble en el agua, y soluble en el alcohol; de esta disolucion se precipita en forma de granos cristalinos.

Destilándole en seco no origina ningun producto particular.

Se disuelve en el ácido nítrico en caliente, desprende ácido nitroso, y se trasforma en una resina amarilla. La cantidad de ácido nítrico que siempre queda en está resina, no permite cortar la relacion que existe entre su composicion y la del ácido escúlico. Esta resina se disuelve muy bien en la potasa, pero precipitada de esta disolucion por un ácido, retiene todavia azoe.

El análisis del ácido escúlico ha dado para su composicion :

104 at. carbono. . . .	3947,8 ó bien	58,19
92 at. hidrógeno. . .	575,0	8,27
25 at. oxígeno. . . .	2400,0	33,54
1 at. ácido escúlico. .	6922,8	100,00

Se advierte que la capacidad de saturacion del ácido escúlico es muy débil, pero conviene con todas sus propiedades porque los esculatos se descomponen por el ácido carbónico, lo que prueba que tiene una afinidad muy pequeña con las bases.

Los esculatos de potasa, de sosa, y de amoniaco, son demasiado solubles en el agua para cristalizar; estas sales la hacen convertirse en jalea. No se disuelven en el alcohol á 40°, cristalizan en hermosas lentejuelas nacaradas, en el alcohol á 20°, y son ácidas. Los demas esculatos son todos insolubles en el agua, pero todos se redisuelven y algunos cristalizan en el alcohol muy débil.

El ácido escúlico y la saponina tienen alguna relacion con una sustancia que se encuentra en la zarzaparrilla y que se describirá mas adelante con el nombre de zarzaparina.

Saponina.

Bussy, *Diar. de farm.* tom. XIX, pag. 1.

3096. Esta sustancia es todavia poco conocida; dificilmente la designariamos un lugar sistemático, y esto nos empeña á describirla al lado del ácido que origina. M. Bussy la ha estraido de la saponaria de Egipto, que se considera como la raiz del *gipsophila estruthium*; M. Vulcholz habia obtenido alguna sustancia semejante de la saponaria oficinal, y los Sres. Enrique y Boutron habian hallado la misma materia en la corteza del *quillaia saponaria;* en fin M. Frémy la ha encontrado en la castaña de Indias; es por lo tanto de presumir que la saponina se encuentra bastante esparcida en el reino vejetal.

Para obtenerla, trata M. Bussy la saponaria de Egipto pulverizada, por el alcohol hirviendo, á 36°. Despues de algunos minutos de ebullicion, se filtra el líquido y se le deja enfriar. La saponina se precipita en parte, y se la recoge pasando el licor al travês de un lienzo. Este tratamiento se rei-

tera hasta apurar la raiz. Evaporando el alcohol que queda á lo último, suministra un estracto que se trata como la raiz y que produce una nueva cantidad de saponina.

Esta materia es blanca, incristalizable, friable, de un sabor acre, picante y muy persistente. Reducida á polvo muy fino es estermitatoria en alto grado. Se disuelve en el agua en todas proporciones; su disolucion opaca desde luego concluye por adquirir trasparencia á favor de algunas filtraciones; se enmohece fuertemente por la agitacion, aun cuando solo contenga una milésima parte de su peso de saponina.

Cuando se halla en cantidad igual de peso con el agua, no forma un mucílabo tan espeso como la goma. Evaporando su disolucion hasta sequedad deja un barniz brillante fácil de separar y de reducir á polvo.

El alcohol de todos los grados disuelve á la saponina; pero mientras que el alcohol débil se carga de esta sustancia en todas proporciones, el alcohol puro é hirviendo solo toma 1/50.

El eter no tiene accion sobre ella. La purga de los cuerpos grasos accidentales, bien se dirija su accion sobre la misma raiz, se la haga obrar sobre la saponina.

Se hincha por la destilacion, ennegrece y produce mucho ácido empirreumático. Espuesta al aire arde hinchándose y esparciendo un olor aromático.

Segun M. Frémy, los ácidos hirviendo la convierten en ácido escúlico. El ácido nítrico segun M. Bussy la ataca por la ebullicion, con desprendimiento de vapores rutilantes formando una resina amarilla, ácido múcico, y ácido oxálico. Segun M. Frémy, los alcalis hirviendo la cambian en esculato de potasa: los alcalis débiles no tienen accion sobre esta sustancia en frio, segun M. Bussy, que ha observado que el

agua de barita forma un precipitado blanco en las disoluciones concentradas de saponina.

El acetato neutro de plomo no enturbia sin disoluciones, pero el subacetato produce un precipitado blanco, escabroso, que se disuelve en un esceso de saponina.

La saponina se puede representar, segun el análisis de M. Bussy por :

104 at. carbono. . .	3974,8 ó bien	51,3
92 at. hidrógeno. .	375,0	7,4
32 at. oxígeno. . .	3200,0	41,3
	7549,8	100,0

Pero analizando la combinacion mas neutra de óxido de plomo y de saponina, que se obtiene vertiendo con precaucion el subacetato en una disolucion de saponinos, M. Bussy ha encontrado que contenia 72,8 de saponina y 27,2 de óxido de plomo por 100, lo cual hace ascender el peso atómico de la saponina á 3730.

Como este número es sensiblemente la mitad del precedente, me veo conducido á juzgar que las fórmulas siguientes sean preferibles tanto para el ácido escúlico, como para la saponina.

$$\text{Saponina} = C^{52} H^{46} O^{16}$$
$$\text{Acido escúlico} = C^{52} H^{46} O^{12}$$

Los esculatos que M. Freiny considera como neutros serán mas bisales.

CAPITULO VI.

Acidos ternarios fijos.

3097. Los ácidos que hemos reunido en este último capítulo no se volatilizan al aire libre, ni en el vacio. Se descomponen generalmente por el calor originando nuevos ácidos que se llaman pirogenados, y que son volátiles y mucho mas estables que aquellos que los han producido. Calentándolos con un esceso de potasa hidratada, se convierten en oxalato, y en acetato de potasa.

Todos estos ácidos son sólidos, solubles en el agua en general y cristalizables. Todos ellos son pobres en hidrógeno y en general ricos en oxígeno.

Muchos de ellos existen en una gran variedad de frutas y merecen alguna atencion por la importancia de su consumo.

Hé aqui la lista de estos ácidos, y la de sus derivados.

Acido Tártrico.
—Paratártrico.
—Pirotártrico.
—
—Cítrico.
—Pirocítrico.
—Málico.
—Maléico.
—Para-maléico.
—
—Mecónico.
—Piromecónico.
—Metamecónico.

Acido Támico.
—Agálico.
—Pirogálico.
—Elágico.
—Metagálico.
—
—Quínico.
—Piroquínico.
—
—Oxalhídrico.
—Péctico.
—Húlmico, etc.

ACIDO TARTRICO.

LVVITZ, *An. de quím.*, tom. XXXIV, pag. 177.
THENARD, *An. de quim.*, tom. XXXVIII, pag. 30.
DESTOUCHES, *An. de quím.*, tom. LXI, pag. 180, y tom. LXII, pag. 39.
ENRIQUE, *An. de quím.*, tom. LXXII, pag. 309.
FIGUIER, *An. de quím.*, tom. LXXXI, pag. 198.
JABRONI, *An. de quím. y de fis.*, tom. XXV, pag. 9.
H. ROSE, *An. de quím. y de fis.*, tom. XXIII, pag. 356.
GAY-LUSSAC, *An. de quím. y de fis.*, tom. III, pag. 281.
ROBIQUET, *Diar. de farm.*, tom. IX, pag. 330.
SOUBEYRAN, *Diar. de farm.*, tom, X, pag. 395.
POUTET, *Diar. de farm.*, tom. X, pag. 246.
DESFOSSES, *Boletin de farm.*, tom. XV, pag. 613.

3098. El ácido tártrico se encuentra muchas veces en la naturaleza en el estado libre, pero lo mas comun es en el estado de bitartrato de potasa, y algunas veces de tartrato neutro de cal. Existe en diversas frutas y particularmente en las ubas que contienen casi todo el bitartrato de potasa que se consume en las artes. Siendo esta sal insoluble en el agua cargada de una cantidad algo notable de alcobol, se deposita en los vinos bajo la forma cristalina, acompañada de un poco de tartrato de cal y de una materia colorante. Este depósito es el que constituye el tártaro de los toneles, de donde deriva el nombre de ácido tártrico.

El ácido tártrico está formado de :

8 at. carbono.	305,76 ó bien	36,81	100,00
4 at. hidrógeno. . . .	24,96	3,01	
5 at. oxígeno.	500,00	60,18	
1 at. ácido tártrico anhidro.	830,72	88,00	100,00
2 at. agua.	112,48	12,00	
1 at. ácido tártrico cristalizado.	943,20		

Ninguna distincion hay entre el ácido cristalizado y el ácido desecado, porque al cristalizar solo toma los 2 at. de agua, que no se le pueden quitar sin combinarle con una base.

Los cristales de ácido tártrico son, segun Pralet, unos prismas eshaedros, cuyas caras son paralelas dos á dos, y cuyas cúspides se hallan terminadas por una pirámide triangular. Los cuatro ángulos mas obtusos de los prismas son de 129°, y los otros dos de 102°. Las incidencias de la pirámide son de 102° y 1/2, 122° y 125. Cuando cristaliza con lentitud, se alargan tanto dos de las caras opuestas que el cristal se asemeja á una tabla. El ácido tártrico no se altera por la accion del aire; su sabor es muy fuerte, y su accion sobre la tintura del torna-sol es enérgica. El agua disuelve vez y media su peso en frio, y el doble de su peso á la temperatura de la ebullicion. Su disolucion se descompone poco á poco al aire libre, se cubre de moho y origina ácido tártrico. Es soluble en el alcohol, pero menor cantidad. En este líquido cristaliza con mas regularidad que en el agua: 100 partes de una disolncion de ácido tártrico contienen unas cantidades de ácido cristalizado, que varian con la densidad del licor en las relaciones siguientes :

Densidad.	Proporcion de ácido para 100 de diferencia.
1,008	1,63
1,023	5,00
1,040	9,06
1,068	14,28
1,080	17,45
1,109	22,27
1,120	24,98
1,122	25,00
1,155	30,76
1,160	32,06
1,174	34,24
1,200	39,04
1,208	40,00
1,240	46,03
1,274	51,42
1,280	52,59
1,320	58,75
1,360	64,56

El ácido tártrico se funde á una temperatura moderada, y teniendo cuidado de no aumentar el calor á que entonces se halla sometido, se modifica y forma una sal soluble con la cal mientras que el tártrato de esta base es casi insoluble; pero vuelve á su estado primitivo cuando se le combina con una base poderosa. Calentando el ácido tártrico á una temperatura mas elevada, se hincha, se descompone y esparce un olor particular análogo al del caramelo. En este caso produce un líquido empirreumático, que contiene ácido acético y ácido

perotártrico, una materia oleaginosa, y un licor espirituoso, análogo al espíritu piroacético. Tambien suministra unos gases que consisten en ácido carbónico y en hidrógeno carbonado, y deja un resíduo de carbon.

El ácido tártrico se convierte en ácido oxálico por la accion del ácido nítrico, y en ácido acético por la del ácido sulfúrico; pero la reaccion no es muy limpia; la mezcla se ennegrece y suministra mucho ácido carbónico, ácido sulfuroso y óxido de carbono. Bajo la influencia de una mezcla de ácido sulfúrico y de peróxido de manganeso, se convierte en ácido fórmico y en ácido carbónico.

La potasa hidratada le destruye á 200°, y le trasforma en acetato y en oxalato de potasa, como lo prueban los esperimentos de M. Gay-Lusac. La reaccion se verifica enteramente entre los propios elementos del ácido, que da orígen á medio átomo de ácido acético hidratado y á un átomo de oxalato de potasa, como lo espresa la fórmula siguiente.

$$C^{16} H^{8} O^{10} = C^{8} H^{6} O^{3}, H^{2} O + 2 C^{4} O^{3}.$$

Durante esta reaccion, que es muy sencilla, y que solo exije una temperatura de 200°, y una cantidad de potasa casi doble de la que seria necesario para saturar el ácido tártrico que se emplea, no se desprende ningun gas.

El ácido tártrico produce en el agua de cal, en la de barita, en la de estronciana, y en la disolucion de acetato de plomo, unos precipitados blancos que se redisuelven cuando el ácido predomina. No puede descomponer á las sales que contienen ácidos minereles, sino para formar unos precipitados de bitartratos. Esto es lo que sucede por ejemplo, cuando se

vierte este ácido en las disoluciones concentradas de sales de potasa.

El ácido tártrico goza la propiedad de combinarse con otros ácidos débiles, con los cuales forma unos compuestos muy solubles. Asi disuelve al ácido titánico, y fórma con el ácido bórico una combinacion delicuescente; pero que se descompone por la sola influencia de una gran cantidad de agua.

3099. El bitartrato de potasa, es el que se llama tambien cremor de tártaro ó tártaro purificado, y se estrae de el ácido tártrico, y todas sus combinaciones.

Se calienta agua en una bacía y se pone cerca de una parte de cremor de tártaro pulverizado por 10 partes de agua. En seguida se distribuye con uniformidad en el líquido, por medio de un tamiz, cierta cantidad de creta pulverizada, y se agita la mezcla con una espátula de madera. Inmediatamente se produce una viva efervescencia debida al desprendimiento de ácido carbónico y se sigue añadiendo creta hasta que termina esta efervescencia. Por lo regular se necesita una parte de creta para cuatro de cremor de tártaro. Por este medio se precipita tartrato de cal, y la potasa queda en el estado de tartrato neutro. Para descomponer este se emplea el cloruro de cálcio. El precipitado se lava y trata por el ácido sulfúrico hidratado, que se apodera de la cal, y deja al ácido tártrico en libertad.

M. Desfosses ha buscado el modo de hacer esta preparacion mas económica. Para esto toma un átomo de cremor de tártaro disuelto en el agua hirviendo, y á este añade un átomo de creta, de donde resulta un átomo de tartrato de cal que se deposita, y un átomo de tartrato de potasa que queda disuelto.

El tartrato de cal se recoge, y pone en contacto con un átomo de ácido sulfúrico, y por este medio se produce un átomo de sulfato de cal, y un átomo de ácido tártrico que queda libre; para separar todo el ácido tártrico se lava bien la mezcla.

El tartrato neutro de potasa y el sulfato de cal que resulta de estas dos operaciones se ponen en contacto, se les hace hervir durante algunos instantes; de aqui resulta sulfato de potasa y tartrato de cal. Este último se lava y se le descompone á su vez por un átomo de ácido sulfúrico.

Las disoluciones de ácido tártrico se reunen y se la evapora.

El ácido tártrico no cristaliza sino cuando la disolucion marca de 36 á 38° del areómetro, y entonces presenta una gran biscosidad. La cristalizacion se efectúa mejor en una estufa que en frio: el ácido se purifica por muchas cristalizaciones. Las primeras de estas producen unos cristales mas distintos, mas voluminosos.

El empleo de una pequeña cantidad de carbon animal hace al ácido tártrico mas fácil de obtener en el estado de blancura brillante en que en la actualidad se presenta en el comercio. Es necesario hacer uso del carbon animal lavado por el ácido hidroclórico.

Se puede emplear en los laboratorios el tartrato de plomo para estraer el ácido, tratándole por el gas hidrógeno sulfurado.

El ácido tártrico se emplea en las manufacturas de telas pintadas. Sustituye al ácido cítrico para hacer limonadas facticias, y algunas veces se emplea en medicina. En los laboratorios se hace uso de este ácido, ya sea para descubrir las sales de potasa, que precipita en el estado de bitartrato, por

poco concentradas que esten, ya para impedir la precipitacion de ciertos óxidos, y entre ellos el de antimonio, asi como del ácido tiátnico.

3100. Tartratos. Los óxidos metálicos exigen para su saturacion, una cantidad de ácido tártrico que contenga el quíntuplo del oxígeno existente en la base. En los tartratos ácidos es siempre casi doble esta cantidad de ácido. Los tartratos tienen gran tendencia á combinarse entre sí, para formar sales dobles. Estos tartratos dobles son neutros ó básicos. La mayor parte de ellos son solubles cuando la potasa ó la sosa hacen parte de ellos. Parecen susceptibles de contener en su composicion muchas proporciones de base en esceso; pero en los tartratos dobles básicos que se forman con la mayor facilidad, y que se conocen mejor, el oxígeno reunido de las dos bases es al del ácido como 2 á 5.

Los tartratos de potasas, de sosa y de amoniaco, son mucho menos solubles cuando son ácidos que cuando son neutros: todos los demas adquieren solubilidad por un esceso de ácido. Los óxidos muy basicos, á escepcion de aquellos cuyos carbonatos son solubles, forman unos tartratos insolubles ó muy poco solubles en el agua. El ácido tártrico forma, por el contrario, unas sales dobles muy solubles con los óxidos indiferentes, y aun con los óxidos ácidos.

El ácido bórico y el borax aumentan mucho la solubilidad del tartrato de potasa; ejercen una influencia igual sobre el de sosa, y tal vez sobre otros tartratos.

Los tartratos se descomponen facilmente por el fuego; en esta descomposicion se desprende hidrógeno carbonado, ácido carbónico y óxido de carbono; ademas se destila agua con una materia oleosa, y quedan por residuo carbonatos, óxidos ó metales, y carbon, segun la naturaleza de los tartratos que

se han empleado. Cuando la sal es con esceso de ácido, esparce un olor análogo al del caramelo, como el ácido tártrico libre, y como éste, suministra un ácido pirogenado; al menos esto se verifica en el bitartrato de potasa.

No se encuentra en la naturaleza sino el tartrato neutro de cal, el tartrato de alúmina y el bitartrato de potasa.

Betártratos de potasa. Se conocen dos tartratos de potata, que son la sal neutra y la sal ácida. El tartrato ácido ó bitártrato de potasa, se emplea para obtener el ácido tártrico y todos sus compuestos; esta sal lleva el nombre de cremor de tartaro, y tiene numerosas aplicaciones.

El bitartrato de potasa, se deposita en forma de pequeñas láminas cristalinas, sobre las paredes de los toneles en que se conservan los vinos, y forma con una pequeña cantidad de tartrato de cal y de heces, una costra mas ó menos gruesa, conocida con el nombre de tártaro. El tártaro blancó que proviene de los vinos blancos, se distingue por el color del tártaro rojo que proviene de los vinos tintos. Por lo demas estas dos variedades difieren muy poco una de otra. El cremor de tártaro se obtiene purificando el tártaro de una manera conveniente.

Hé aqui como se ejecuta esta operacion en grande en Montpeller.

Despues de haber pulverizado el tártaro, se le hace hervir con agua en unas grandes calderas, durante dos ó tres horas; á esta disolucion se la deja enfriar durante tres dias, en cuyo tiempo produce un depósito cenagoso, y unos cristales que guarnecen las paredes de la caldera. Estos cristales se recogen y lavan en agua fria; se los vuelve á redisolver en agua hirviendo y se diluyen en esta, de cuatro á cinco partes por 100, de arcilla y otras tantas de carbon ani-

mal. La arcilla tiene por objeto el separar la materia colorante, que forma una combinacion insoluble con su alúmina; esta operacion se efectúa en unas calderas cónicas, que convienen mejor para la separacion del licor y del depósito terroso. Se deja enfriar la caldera durante ocho dias; los cristales que se forman en la disolucion fria son incoloros, y adquieren un nuevo grado de blancura esponiéndolos sobre unas telas al aire libre durante algunos dias. El cremor de tártaro preparado de esta manera contiene algunas pequeñas cantidades de tartrato de cal. Las aguas madres sirven para hacer nuevas disoluciones. Estas aguas se emplean metódicamente, es decir, que las de la segunda cristalizacion vuelven á la primera, y las de la primera pasan á lavar los lodos. En fin, las últimas aguas estan muy cargadas de productos putrificables, y se emplean en riego de las huertas con muy buen éxito.

El bitartrato de potasa posee un sabor ligeramente ácido; cristaliza en pequeños prismas triangulares terminados por cúspides diedras. No se la puede quitar á esta sal su agua de cristalizacion sin descomponerla. El bitartrato de potasa está formado de :

2 at. ácido tártrico. .	1661,44	ó bien 73,85	100
1 at. potasa. . . .	587,91	26.15	
1 at. bitartrato anhidro.	2249,35	95,24	100
2 at. agua. . . .	112,48	4,76	
1 at. bitartrato de potasa.	2361,8		

Hé aqui la solubilidad del bitartrato de potasa en el agua á diversas temperaturas.

0°.	1,0
10°.	1,2
15°.	1,3
20°.	1,4
30°.	2,0
40°.	2.0
50°.	2,6
60°.	3,5
70°.	4,8
80°.	6,8
90°.	9,5
100°.	14,0
101,25. . . .	15,1

El cremor de tártaro se emplea con mucha frecuencia en la tintorería, como mordiente, ya sea solo, ya mezclado con el alumbre. Solo ó mezclado con el borax, se administra en medicina como purgante. Mezclándole con el borax ó con el ácido bórico adquiere una solubilidad muy notable, que ha hecho dar á estos medicamentos el nombre de *cremor de tártaro soluble*. Para obtener el carbonato de potasa puro, se le calcina en los laboratorios con el nitro.

El producto de la descomposicion por el fuego de una parte de tártaro y dos de nitro, lleva el nombre de flujo blanco, y consiste esencialmente en carbonato de potasa. El que proviene de dos partes de cremor de tártaro y una parte de nitro, lleva el nombre de flujo negro, y solo se diferencian por el carbon que se halla mezclado con el carbonato de potasa. Calcinando al contacto del aire el cremor de tártaro so-

lo, se puede tambien obtener carbonato de potasa. El residuo de esta operacion habia recibido la denominacion de sal de tártaro. Calcinando al abrigo del contacto del aire el bitartrato de potasa se obtiene la mezcla íntima de carbon y de carbonato de potasa que se emplea en la preparacion del potasio. Las cenizas graveladas, es decir, el residuo de la combustion de la hez del vino, solo obran en razon del carbonato de potasa suministrado por el bitartrato de esta base que existia en la hez. Algunas veces se falsifica el cremor de tártaro con arena, con arcilla y con otras materias insolubles en el agua, que son fáciles de reconocer disolviendo el bitartrato de potasa en una legia alcalina caliente.

Cremor de tártaro soluble. Bajo este nombre se confunden muchos compuestos; el mas notable es un doble tartrato de ácido bórico y de potasa. Este tiene un sabor ácido que no es desagradable, es incristalizable, no atrae sensiblemente la humedad del aire, se disuelve en muy pequeña cantidad de agua fria y con mayor facilidad en el agua hirviendo. La disolucion muy concentrada se convierte por el enfriamiento en una jalea de un color blanco azulado. El alcohol no tiene accion sobre esta sal. El ácido sulfùrico la descompone al calor de la ebullicion, separando al ácido bórico que se deposita por el enfriamiento.

En algunas circunstancias que no se han podido apreciar, pierde el cremor de tártaro soluble su solubilidad en el agua fria, sin que se verifique ningun cambio en la naturaleza de la proporcion de sus elementos; permaneciendo algunos instantes en el agua hirviendo, vuelve á tomar sus propiedades primitivas, y evaporando la disolucion hasta sequedad, produce un peso de cremor de tártaro soluble, igual al de la materia insoluble que se ha empleado.

Para preparar el cremor de tártaro soluble, se disuelve al calor de la ebullicion una parte de ácido bórico en 24 partes de agua. La ebullicion se sostiene hasta que el licor se halla muy concentrado; entonces se modera el fuego y se agita la materia hasta que adquiera solidez y se haga quebradiza. Ensayándola por el agua fria, la materia debe disolverse enteramente. La desecacion se termina en la estufa, y se reduce á polvo el cremor de tártaro soluble. Cuando el producto no es enteramente soluble en el agua fria, se le diluye en dos veces su peso de este líquido, se le filtra y se le evapora de nuevo hasta sequedad; sobre el filtro queda el cremor de tártaro ordinario.

El cremor de tártaro soluble que se obtiene de esta manera, contiene pues un poco de cremor de tártaro ordinario; para obtenerle puro es necesario disolverle muchas veces y concentrar la disolucion, hasta que deje depositar cremor de tártaro.

Para la preparacion del cremor de tártaro soluble, es importante emplear el ácido bórico fundido ó privado por repetidas cristalizaciones de ácido sulfúrico y de sulfato de sosa, que darán al cremor de tártaro soluble un sabor desagradable.

Se obtiene otra variedad de cremor de tártaro soluble haciendo hervir durante cinco minutos seis partes de cremor de tártaro y dos de borax en 16 partes de agua; despues de enfriado el licor completamente se le decanta para separar un poco de tartatro de cal que se encuentra siempre en el cremor de tártaro; el licor decantado retiene todavía un poco en disolucion.

El cremor de tártaro soluble obtenido por este procedimiento, se convierte en líquido por su esposicion al aire. Esta sal se disuelve en su peso de agua á 12°, 5 del centigra-

do, y en media parte de agua hirviendo. Esta última disolucion posee la consistencia del jarabe y deja precipitar al cabo de algunos dias unos cristales de tartrato de cal.

La disolucion de este cremor de tártaro soluble, se descompone imperfectamente por los ácidos sulfúrico, nítrico é hidroclórico; solo se precipita una pequeña cantidad de ácido bórico; otra parte de ácido bórico queda disuelta en el licor por el auxilio del ácido empleado; pero la mayor cantidad queda combinada con el tartrato, y no puede separarse por ningun otro ácido.

Los boratos de potasa, de sosa y de amoniaco, se conducen con el tártaro de la misma manera absolutamente que el borax, y la sal que resulta de esta reaccion es muy soluble, muy ácida y delicuescente.

Tartrato neutro de potasa. El tartrato de potasa, que en otro tiempo se empleaba en medicina, era conocido bajo los nombres de sal vegetal y de tártaro tartarizado. Este se obtiene saturando una disolucion caliente de carbonato de potasa por el cremor de tártaro pulverizado. Esta sal no contiene agua combinada, y se humedece por el contacto del aire. Se disuelve en cuatro veces su peso de agua fria, y en mucha menor cantidad de agua hirviendo. Solo con mucho trabajo y al cabo de algunos dias es como su disolucion puede producir cristales, y es necesario para esto que el licor esté muy concentrado. El alcohol hirviendo, en el cual es completamente insoluble el bitartrato de potasa, disuelve un poco de tartrato neutro.

La solubilidad de esta sal se representa por una línea recta, y la ecuacion $X = 130 + 1,38t$, que sale de ella, puede dar las cantidades de sal disueltas á todas las temperaturas por 100 partes de agua. Hé aquí algunos números:

á 0°	—	130 para 100 de agua.	
10	—	143,8	
15	—	150,7	
100	—	268,0	

Tartratos de sosa. La sal neutra de esta base no se altera por el contacto del aire á la temperatura ordinaria, pero se eflorece por medio de un calor suave. Contiene 17 por 100 de agua; es muy soluble en este líquido, sobre todo en caliente, y no se disuelve en el alcohol anhidro.

El bitartrato de sosa contiene 15 por 100 de agua. Una parte de esta sal se disuelve en 8 partes de agua fria y en 1,8 de agua hirviendo.

Tartrato doble de sosa y de potasa. Este se prepara saturando una disolucion de carbonato de sosa en el agua caliente, por medio del cremor de tártaro, filtrando el licor y haciéndole cristalizar. A esta sustancia se la llama *sal de Seignette*, del nombre de un farmacéutico de la Rochela que la descubrió é hizo con ella su fortuna. Esta sal es un purgante lijero que tuvo en su orígen una fama prodigiosa. Su sabor es salado, desagradable, pero débil. Forma unos cristales voluminosos prismáticos, de ocho ó diez caras desiguales, y ordinariamente truncados. La sal Seignette no se eflorece por el contacto del aire, sino cuando hace mucho calor, y esto solo se verifica á la superficie. Su composicion es de

1 at. tartrato de sosa.	1221,64 ó bien	32,45
1 at. tartr. de potasa.	1418,63	37,67
20 at. agua. . . .	1124,80	29,88
	3765,07	100,00

Cuando se vierte cloruro de bario ó de calcio en una disolucion de tartrato doble, de sosa y de potasa, se precipita un tartrato doble, muy poco soluble de sosa y de barita, ó de cal.

Tartrato de cal. Esta sal apenas es soluble en el agua pura, y se disuelve un poco mejor á favor de un esceso de ácido.

El ácido hidroclórico dilatado la disuelve descomponiéndola. Si el ácido se satura en seguida con el amoniaco, el tartrato de cal se reproduce y cristaliza al cabo de algunas horas sobre las paredes del baso en forma de octaedros prolongados. La potasa disuelve al tartrato de cal, y el licor cuando se la concentra por el calor, llega á un punto en que se convierte en una masa gelatinosa muy consistente; por el enfriamiento se convierte en un líquido muy claro. El tartrato de cal está formado de

1 at. ácido tártrico. .	830,72 ó bien	70,00	100
1 at. cal.	356,03	30,00	
1 at. tartrato anhidro.	1186,75	72,51	100
8 at. agua. . . .	449,92	27,49	
1 at. tartrato cristaliz.	1636.67		

La preparacion de esta sal ha sido indicada al mismo tiempo que la del ácido tártrico.

Tartrato de magnesia. Este solo es un poco soluble á favor de un esceso de ácido. No se destruye por la accion del fuego sino despues de haber esperimentado la fusion.

Tartrato de alúmina. Esta sal es muy soluble aunque

no delicuescente; evaporando su disolucion, queda en el estado de masa gomosa. Se la encuentra en el *Licopodium complanatum*, cuya infusion se puede emplear como mordiente en razon de la presencia de esta sal.

Los vinos, sobre todo los de Alemania, contienen al tartrato de alúmina unido al tartrato de potasa. Aun el tartrato de potasa neutro puede disolver al hidrato de alúmina en gran cantidad, sin que el licor adquiera propiedades alcalinas.

Tartratos de hierro. El de protóxido no se disuelve sino en 400 veces su peso de agua fria, y en una cantidad de agua hirviendo un poco menos considerable. Cuando se mezcla una disolucion de ácido tártrico con otra de sulfato de protóxido de hierro, ambas concentradas y calientes, se deposita esta sal durante el enfriamiento del licor, en forma de cristales blancos y hojosos.

El hierro se disuelve con desprendimiento de hidrógeno en la disolucion de bitártrato de potasa. Haciendo hervir agua sobre una parte de limadura de hierro y dos partes de cremor de tártaro, se obtiene una sal doble, blanca, muy poco soluble, que se separa por decantacion de la limadura que ha quedado por atacar, y en la cual sobrenada. A la masa salina se la hace pasar al estado de pasta por la evaporacion, y esta pasta se emplea para formar las bolas conocidas con el nombre de bolas deNanci. Estas bolas se ennegrecen al contacto del aire á causa de la peroxidacion del hierro. Para servirse de una de estas bolas, se la envuelve en un lienzo y se la empapa en agua. Esta agua disuelve un tartrato doble, y sobre todo al tartrato doble de peróxido de hierro y de potasa, que es mucho mas soluble, y que se forma por la accion del oxígeno disuelto en el agua. El tártaro marcial soluble, el tártaro calibeado y la tintura de Marte tartarizada

son unas preparaciones semejantes, formadas de cremor de tártaro y de óxido de hierro.

El tartrato de peróxido de hierro es pardo, incristalizable, soluble en el agua y en el alcohol. La potasa precipita en estas disoluciones una parte del óxido, á menos que no sean muy ácidas; pero las sales dobles, formadas por el tártrato de potasa y los tartratos de hierro, no se enturbian por la potasa, por la sosa, por el amoniaco ni por los carbonatos de estas bases; pero sí por el cianuro amarillo de potasio y de hierro, por los sulfuros y aun por el hidrógeno sulfurado.

El tartrato doble de protóxido y de peróxido de hierro, es de un amarillo pardusco: este es un poco mas soluble que el tártrato simple de protóxido.

Tartrato de estaño. El tartrato neutro de estaño es poco soluble, y cristaliza en pequeñas agujas. La presencia de un esceso de ácido, sobre todo la del tartrato de potasa, aumentan mucho su solubilidad.

Tartrato de zinc. Este es insoluble, y el ácido tártrico le precipita de la mayor parte de las disoluciones salinas de este metal. Con el tártrato de potasa forma una sal muy soluble, que como los tartratos dobles de potasa y de hierro, de estaño etc., no se enturbia por la potasa, la sosa y los carbonatos de estos álcalis. Los sulfuros precipitan todo el zinc de esta disolucion.

Tartrato de antimonio. Este cristaliza en prismas cuadriláteros muy solubles y delicuescentes.

Tartratos dobles de antimonio y de potasa. El emético ordinario no es otra cosa que un tartrato doble de antimonio y de potasa formado de:

2 at. ácido tártrico. . .	=	1661,4 ó bien	37,87
1 at. potasa.	=	587,9	13,40
1 at. óxido de antimonio.	=	1912,9	43,60
4 at. agua.	=	225,0	5,13
		4387,2	100,00

El emético cristaliza en octaedros trasparentes, que adquieren poco á poco la opacidad, efloresciéndose al mismo tiempo. Su sabor es cáustico nauseabundo. Una parte de emético se disuelve en 14 partes de agua fria, y en 1,88 partes de agua hirviendo. La disolucion de emético se enturbia por los ácidos sulfúrico, nítrico é hidroclórico. La potasa y la sosa no producen precipitado alguno en esta disolucion. El amoniaco precipita el óxido de antimonio. Las aguas de barita, de estronciana y de cal, precipitan á la vez al óxido de antimonio y un tartrato. Las sales de barita, de cal y de plata, producen, en razon de una doble descomposicion, una sal doble, en la cual la potasa del emético es reemplazada por la base de la sal que se emplea. Los sulfuros disueltos forman, en la disolucion de emético, un precipitado de azufre dorado de antimonio, asi como con las otras sales de antimonio. La infusion de nuez de agalla forma un precipitado moreno, pálido, amarillento. El emético produce por la calcinacion una aleacion pirofórica de antimonio y de potasio.

El emético es un medicamento enérgico y de un empleo muy frecuente: se le administra como vomitivo en la dosis de dos ó tres granos, y algunas veces menos. Tomado en la dosis de 20 ó 30 granos por dia, no provoca el vómito como cuando se le toma en una cantidad mas pequeña, pero deter-

mina abundantes sudores y favorece de este modo la absorcion. Aplicado sobre la piel, escita una fuerte irritacion y produce póstulas. Mezclado con dos veces su peso de grasa, forma la pomada estibiada, que se emplea para combatir ciertos males, y entre otros la tisis pulmonaria, variando el curso de los humores del órgano atacado.

El emético se puede preparar saturando el cremor de tártaro por el óxido ó por el subsulfato de antimonio; pero ordinariamente se emplea el vidrio de antimonio, á pesar de que las variaciones que su composicion puede presentar hacen mas insegura la marcha de la operacion. Durante media hora se hace hervir el vidrio de antimonio reducido á polvo fino, con vez y media su peso de cremor de tártaro y 12 veces su peso de agua, removiendo casi continuamente el licor. La mayor parte del sulfuro de antimonio se deposita en el estado de kermes, formando unos copos de color pardo de castaña; una pequeña cantidad de este sulfuro sufre, bajo la influencia del ácido tártrico, una descomposicion, que origina un poco de hidrógeno sulfurado que se desprende, y óxido de antimonio que se disuelve. Se deja enfriar el líquido despues de haber cubierto la caldera, y en seguida se recogen los cristales de emético que se han formado, y se decanta el licor. Este se evapora hasta sequedad para hacer insoluble á la silice disuelta, que perjudicaria á la cristalizacion.

El residuo se vuelve á tratar por el agua caliente, y la disolucion filtrada y concentrada despues produce nuevos cristales: las aguas madres se someten á muchas cristalizaciones sucesivas. A los cristales de la misma tinta se los reune para purificarlos juntos; desde luego se los lava con las aguas madres, y despues con el agua pura. Los que estan coloreados se deben redisolver, y sus disoluciones se clarifi-

can por la clara del huevo siempre que se juzga necesario. Algunas veces se depositan sobre los cristales de emético unos penachos del aspecto de la seda, de tartrato de cal, que se separan por medio de una brocha humedecida.

Las aguas madres del emético contienen un tartrato doble, mas rico en óxido de antimonio incristalizable.

La preparacion del emético por medio del sub-cloruro, se ejecuta de la manera siguiente. Se toman 1250 gramas (25050 granos) de sulfuro de antimonio, 6900 gramas (138276 granos) de ácido hidroclórico á 22°, y 80 gramas (1603,20 granos) de ácido nítrico. Despues de haber introducido el sulfuro en un matraz de una capacidad casi doble del volúmen de las sustancias que debe contener, se introducen de 1 á 2 kilógramas (2,18 à 4,36 libras de una mezcla de los ácidos hidroclórico y nítrico, hasta que el sulfuro esté bien mojado en todas sus partes; en seguida se añade el resto de los ácidos, y se coloca el matraz sobre un baño de arena, donde se eleva su temperatura hasta la ebullicion, y en este grado se sostiene hasta que los gases que se desprenden dejen de ennegrecer despues de algun tiempo el papel mojado en el acetato de plomo.

Al licor se le deja enfriar y reposar hasta que quede bien trasparente. En seguida se le decanta, y para arrastrar todo lo que humedece el residuo gris amarillento que deja, se lava este con un poco de ácido hidroclórico, que se reune al líquido decantado.

En el mismo momento en que se verifica el contacto de los ácidos y del sulfato de antimonio, se manifiesta un desprendimiento considerable de hidrógeno sulfurado. Es necesario ponerse al abrigo de la accion deletérea de este gas, destruyéndole por la combustion.

El líquido decantado se destina á la evaporacion de los polvos de Algaroth (oxicloruro de antimonio). Para esto se le vierte en una gran cantidad de agua, y se le agita á medida que se va echando. Despues de haber precipitado toda la cantidad posible de polvo de Algaroth, se le lava con una gran cantidad de agua, hasta que esta no enrojezca el papel del tornasol. El precipitado se reune sobre una tela, se enjuga bien, y en seguida se espone á la desecacion por medio de un fuego suave. De las cantidades espresadas se obtienen 1,025 de polvo seco. Con este polvo se prepara el emético en la proporcion de 145 de cremor de tártaro por 100 de polvo antimonial.

En una marmita de fundicion se hacen hervir 10 kilógramas (21,80 libras) de agua pura; despues de haber mezclado exactamente los polvos, se añaden estos; cuando el líquido está en ebullicion, se agita la mezcla en la marmita y se la hace evaporar con rapidez hasta que adquiera 31° del pesasal. Se filtra el licor y se deja cristalizar en un sitio tranquilo. El emético empieza á separarse inmediatamente; al dia siguiente la cristalizacion se halla completa. Se decantan las aguas madres, y se seca bien el emético para conservarle.

Para utilizar las aguas madres, se satura el esceso de ácido que contienen, se filtra el líquido, se reune este licor al que proviene del lavado del papel que ha servido para la primera filtracion, se concentra el todo á 32°, y se hace cristalizar. Se recoge por este medio nueva cantidad de emético; por última vez se hacen evaporar las aguas madres hasta que adquieran tambien una densidad de 32°. Es necesario purificar estos dos últimos productos, que se hallan coloreados por un poco de hierro.

Verificada la tercera cristalizacion, es inútil el volver á

tratar las aguas madres, porque los cristales de emético que se depositarian estarian mezclados con otras sales.

Tartrato de cobre. Esta sal forma unos cristales de un color verde azulado subido. Lo mismo presenta el tartrato doble de cobre y de potasa. Esta sal se emplea en la pintura, y se la prepara ordinariamente calentando con el agua al verdegrís y al clemor de tártaro en la proporcion de dos partes en peso del primero, y una del segundo.

Tartrato de plomo. Este se precipita en el estado de polvo cristalino, insoluble en el agua y anhidro. Está formado de:

1 at. ácido tártrico. . .	=	830,72 ó bien	37,51
1 at. óxido de plomo. .	=	1394,60	62,49
		2225,32	100,00

Acido racemico.

John, *Handvvortrbuch de química*, tom. IV, pág. 105.
Gay-lussac, *Curso de química*, leccion XXIV, pág. 23.
Berzelius, *An. de quim. y de fis.*, tom. XLVI, pag. 113.

3101. El ácido racémico ha sido descubierto en Thann, en los Vosges, en el tártaro de los vinos del pais, por M. Kestner. Se le ha llamado *thámico*, del nombre de esta villa; racémico, á causa de su presencia en ciertas uvas, y paratártrico, por ser isomérico con el ácido tártrico. El primer nombre se debe ciertamente desechar, á causa de las dificultades que ocasionaria el nombre de ácido támico que se dá al principio, que verifica el curtido de las pieles.

El ácido racémico posee la misma composicion y la misma capacidad de saturacion que el ácido tártrico. Sin embargo, el ácido racémico cristalizado contiene dos veces tanta agua como el ácido tártrico. Por la desecacion puede perder la mitad, y queda por consecuencia combinado con la misma cantidad de agua que el precedente. Este ácido cristalizado está formado de:

1 at. ácido racémico anhidro.	= 830,72	ó bien	78,70
4 at. agua.	= 224,96		21,30
1 at. ácido cristalizado. . .	=1055,68		100,00

El ácido racémico cristaliza con mas facilidad que el ácido tártrico. Sus cristales son unos prismas oblicuos perfectamente diáfanos. Una temperatura moderadamente elevada los trasforma en polvo blanco, haciéndolos perder cierta cantidad de agua. Segun Walchner, una parte de este ácido se disuelve en 5 y 3/4 de agua á 15°. El alcohol le disuelve en menos cantidad. Su sabor es muy ácido; no tiene olor; se funde con facilidad, y produce por la destilacion un líquido espeso de una gran acidez, que contiene á los ácidos acético y pirotártrico, y que está acompañado de una pequeña cantidad de aceite empirreumático.

El ácido racémico se convierte, con la potasa y con el auxilio del calor, en ácidos oxálico y acético, en una relacion tal que el primero neutraliza dos veces tanta base como el segundo. Con las sales de potasa produce una reaccion enteramente semejante á la del ácido tártrico, y forma con él unos precipitados en las aguas de barita, de estronciana y de cal. Pero mientras que el ácido tártrico no puede separar á esta

última base de los ácidos minerales poderosos, el ácido racénico enturbia, al cabo de algun tiempo, la disolucion de sulfato de cal saturada y la de cloruro de calcio, con tal que no esté muy concentrada.

El racemato de potasa existe en algunas uvas, y se deposita con el tartrato en los vinos que provienen de ellos. Tratando el cremor de tártaro que se obtiene de estos vinos, para estraer el ácido tártrico, se encuentra en el residuo al ácido racémico en el estado de sal de cal, muy poco soluble en el ácido sulfúrico dilatado. Para obtener el ácido es necesario hacerle hervir con el carbonato de sosa, que forma carbonato de cal y racemato de sosa soluble. En la disolucion de este se vierte poco á poco sulfato y acetato de plomo, para separar todo el ácido sulfúrico. El racemato de plomo, ó que se precipita despues, se diluye en agua, y se trata por una corriente de hidrógeno sulfurado para que deje su ácido en libertad.

Para obtener el ácido racémico, se puede operar de otra manera sobre los tartratos que le contienen. Se saturan estos por el carbonato de sosa; se hace cristalizar el tartrato doble de potasa y de sosa, y el racemato doble queda en las aguas madres. Estas se decoloran por el carbon animal. Empleando sucesivamente acetato de plomo, que forma racemato de plomo, é hidrógeno sulfurado, que pone en libertad al ácido racémico, se obtiene este último, en el estado de mezcla con el ácido tártrico. El ácido racémico cristaliza el primero y enteramente solo, mientras que las aguas madres no hayan pasado á la consistencia del jarabe.

3402. Racematos. A pesar que se encuentra en las propiedades de los racematos mucha analogía con las de los tartratos, estos dos géneros de sales ofrecen, sin embargo, al-

gunas diferencias. Los racematos tienen un sabor que se asemeja completamente al de los tartratos correspondientes; esperimentan la misma accion de parte del fuego ; parece que siguen las mismas leyes en los diversos grados de saturacion, y contienen ordinariamente unas proporciones iguales de agua. Pero difieren de los tartratos por su solubilidad , que generalmente es menor. Los únicos racematos muy solubles son los de potasa, de sosa, de amoniaco, y tal vez de litina, y los de las bases muy débiles, como el peróxido de hierro, el óxido de estaño, etc.

Racematos de potasa. El racemato de potasa neutro es muy soluble en el agua, y no dá cristales bien pronunciados.

El birracemato que se encuentra en la naturaleza cristaliza en pequeños prismas aciculares, isomeros con el bitartrato cristalizado, y un poco menos solubles en el agua. El racemato de amoniaco es, como el de potasa, menos soluble con esceso de ácido que en el estado neutro.

Racemato de barita. Este es poco soluble en el estado de saturacion, y se disuelve en un esceso de ácido.

Racemato de estronciana. Un esceso de ácido aumenta poco la solubilidad de esta sal, que apenas es soluble en el agua.

Racemato de cal. Esta sal se precipita en copos blancos, y presenta la misma composicion que el tartrato de la misma base. El ácido hidroclórico concentrado le disuelve en caliente, y deposita por el enfriamiento cristales de ácido racémico. El racemato de cal no es sensiblemente soluble, y aun lo es mucho menos que el tartrato. El racemato neutro de potasa produce un precipitado en la disolucion acuosa del tartrato de cal. El agua cargada de ácido hidroclórico disuelve facilmente al racemato de cal, y cuando se satura el licor por el

amoniaco, abandona la sal de cal en seguida, ó despues de algunos instantes, bajo la forma de polvo fino. En la misma circunstancia no se deposita el tartrato sino al cabo de algunas horas, y en el estado de pequeños cristales brillantes.

Racematos dobles de antimonio y de potasa. Se obtienen dos de estos, que parecen corresponder á los dos tartratos de las mismas bases.

Racematos de cobre. El ácido racémico se combina con el protóxido de cobre para formar una sal soluble, que cristaliza en romboedros incoloros, que el aire trasforma facilmente en subsal de deutóxidos.

El racemato de deutóxido de cobre es insoluble en el agua. Como el tartrato correspondiente es por el contrario muy soluble en este líquido, se podria separar el ácido racémico del ácido tártrico, precipitándole en el estado de racemato de cobre. Esta sal se podria descomponer, lo mismo que la de plomo, por el hidrógeno sulfurado.

Racemato de plomo. Este se precipita anhidro; se disuelve muy poco en el agua, mejor en caliente que en frio. La disolucion saturada en caliente deposita, al enfriarse, una cantidad de pequeños granos brillantes que decrepitan por el fuego. Esta sal se descompone facilmente por el hidrógeno sulfurado.

Racemato de plata. Esta sal contiene la misma cantidad de agua que el ácido desecado. Se ennegrece por la luz, forma una sal doble con el racemato de potasa, y se disuelve en el amoniaco, lo mismo que en el tartrato de plata.

ACIDO PIROTARTRICO.

3103. La destilacion del ácido tártrico que suministra á este ácido, dá unos productos líquidos análogos á los que forma el ácido cítrico; pero estan mas coloreados, contienen mucho mas ácido acético, y dejan un residuo carbonoso mas abundante. A estos productos se los filtra al través de un papel mojado, y se los satura con el carbonato de potasa; se evapora la sal hasta sequedad, y se la destila con el ácido sulfúrico por medio de un calor suave. Desde luego pasa por la destilacion un líquido empirreumático, en el cual se encuentra el ácido acético que acompaña al ácido pirotártrico, y este se sublima en seguida en la bóveda de la retorta, en forma de láminas muy blancas.

El sabor del ácido pirotártrico es muy ácido, es muy soluble en el agua, sobre todo por medio del calor, y su disolucion saturada en caliente cristaliza por el enfriamiento. Este ácido se funde á una temperatura elevada, y se sublima en seguida sin dejar residuo alguno, cuando está puro.

El ácido pirotártrico está formado de :

10 at carbono. . . .	=	382,60 ó bien	53,13
6 at. hidrógeno. . .	=	37,50	5,20
3 at. oxígeno. . . .	=	300,00	41,67
		720,10	100,00

PIROTARTRATOS. Los pirotartratos de potasa, de sosa y de amoniaco son solubles en el agua.

El de potasa es delicuescente, y se disuelve en el alco-

hol. Cristaliza en láminas como el acetato de potasa: el de sosa es delicuescente tambien.

Los pirotartratos de cobre, de plomo, de protóxido de mercurio y de plata, son poco solubles ó insolubles. El de plomo se forma al cabo de algun tiempo, cuando se mezclan las disoluciones de ácido pirotártrico y de acetato de plomo; este cristaliza en pequeñas agujas. Se disuelve sensiblemente en el agua caliente, y no enturbia al nitrato de mercurio, si bien este se precipita por las sales del ácido pirotártrico.

Acido producido por la destilacion del tártaro. Este difiere del precedente, segun Val. Rose. Cristaliza en agujas; su disolucion produce al cabo de algun tiempo un depósito cristalino en la de cloruro de calcio ó en la de sulfato de cal; precipita inmediatamente la disolucion de acetato de plomo, y ademas las de los nitratos de los dos óxidos de mercurio, y no enturbia la disolucion de acetato de plata.

ACIDO CITRICO.

SCHEELE, *D. del jugo cítrico, opúsculo*, tom. II, pág. 181.

DIEE, *Diar. de la sociedad de los farmacéuticos*, tom. I, núm. 6, pág. 42.

VAUQUELIN, *Diar. de la sociedad de los farmacéuticos*, tom. I, núm. 10, pág. 83.

BERZELIUS, *An. de quím.*, tom. XCIV, pag. 171; y *An. de quim. y de fis.*, tom. LII, págs. 424 y 432.

LIEBIG, *An. de quím. y de fís*, tom. LII, pags. 430 y 454.

3104. El ácido cítrico se encuentra en muchos jugos ácidos de los vejetales, unas veces libre, y otras unido á una

pequeña cantidad de cal. Este ácido ha sido descubierto por Scheele en los limones y en las naranjas, y tambien se le ha encontrado en las grosellas, en las frambuesas y en las bayas del mirtilo: muchas veces se halla acompañado del ácido málico.

El ácido cítrico cristalizado contiene cierta cantidad de agua, de la cual pierde parte por la desecacion; la restante no se le puede separar sin combinarle con las bases; esta proporcion de agua presenta unas anomalías singulares. Hé aquí, en efecto, la composicion que ofrece el ácido cítrico en sus diversos estados:

8 at. carbono. . . .	=	306,08 ó bien	41,86
4 at. hidrógeno. . .	=	25,00	3,42
4 at. oxígeno. . . .	=	400,00	54,72
1 at. ácido seco. . .	=	731,08	100,00

Cuando se hace una disolucion saturada de ácido cítrico á 100°, deja depositar por el enfriamiento unos cristales que contienen 2 at. de agua, y que estan formados de:

8 at. carbono. . . .	=	306,08 ó bien	36,28
6 at. hidrógeno. . .	=	37,50	4,45
5 at. oxígeno. . . .	=	500,00	59,27
		843,58	100,00

Estos cristales se funden á una temperatura algo superior á 100°, y producen un licor claro; no pierden de ninguna manera su peso, y se trasforman por el enfriamiento en una

masa dura y trasparente. El agua madre que los ha suministrado produce, abandonándola á sí misma, unos cristales enteramente diferentes, semejantes á los que se encuentran en el comercio. Estos cristales contienen:

8 at. carbono.	= 306,08	ó bien	34,75
6,66 at. hidrógeno. . . .	= 41,66		4,72
5,33 at. oxígeno.	= 533,33		60,53
1 at. ácido cítrico del comercio.	= 881,07		100,00

Cuando se calienta este ácido, pierde la mitad de su agua y pasa á la forma siguiente:

8 at. carbono.	= 306,08	ó bien	38,00
5,33 at. hidrógeno. . . .	= 33,33		4,13
4,66 at. oxígeno. . . .	= 466,66		57,87
1 at. ácido del comercio seco.	= 806,07		100,00

En estos hechos hay muchas particularidades dignas de atencion. En efecto, en ellos se advierten dos ácidos que contienen unas fracciones de átomos de agua, lo cual no tiene egemplo; se advierte en ellos, ademas, uno de estos ácidos que contiene mas agua que el ácido desecado, y no pierde, sin embargo, ninguna cantidad de este líquido á la temperatura que basta para secar al otro. Estas rarezas, y algunas otras no menos notables, y de las cuales hablaremos mas adelante, han sido observadas por M. Berzelius; por ellas se han ocasionado diversas suposiciones, que discutiremos al terminar este artículo.

El ácido cítrico cristaliza en prismas oblícuos de cuatro caras, terminadas por unas cúspides diedras inclinadas sobre los ángulos agudos. Son inalterables por el aire; se disuelven en las tres cuartas partes de su peso de agua fria, y en sola la mitad de su peso de agua hirviendo. El sabor del ácido cítrico es muy ácido cuando está concentrado y muy agradable cuando la disolucion es débil. Es mucho menos soluble en el alcohol que en el agua. Descomponiéndole por el fuego produce un ácido particular, que se ha llamado *pirocítrico*, un licor espirituoso análogo al espíritu de leña, una materia oleosa, que se trasforma por su contacto prolongado con el agua en los productos precedentes, agua, ácido acético, ácido carbónico, hidrógeno carbonado, y un residuo de carbon. Calentándole al contacto del aire, exhala un vapor acre.

El ácido cítrico se carboniza, y produce gas sulfuroso, ácido carbónico, óxido de carbono y ácido acético, cuando se le trata por el ácido sulfúrico. El ácido nítrico en pequeña cantidad no le ataca; pero en esceso, le trasforma lentamente, por medio de la ebullicion, en ácido oxálico.

La disolucion del ácido cítrico en el agua no enturbia el agua de cal, pero produce un precipitado en el agua de barita. La potasa, á una temperatura elevada, convierte al ácido cítrico desecado, en los ácidos acético y oxálico, que se combinan con el álcali.

El ácido cítrico se prepara por medio del zumo de los limones; esta fruta se encuentra siempre á propósito para este uso, aun cuando se haya principiado á picar. El jugo del limon contiene mucho mucílago, que se encuentra en suspension en este líquido, y enturbia su trasparencia. Se le puede purgar de esta materia en gran parte, abandonando el licor á sí mismo, hasta que la fermentacion se haya empezado á

desenvolver. Cuando ha llegado este punto, el mucílago se deposita y el líquido se aclara; entonces es necesario decantarle y filtrar el residuo. El jugo se puede colocar en una cuba de madera blanca. Despues se le añade creta en pequeñas porciones, teniendo gran cuidado de revolverle mucho en cada adicion, hasta que haya cesado la efervescencia. Es necesario poner al poco mas ó menos una cantidad de creta igual á 1/16 del peso del jugo; la saturacion se puede terminar por medio de la cal viva, porque las últimas porciones de ácido no pueden reaccionar con facilidad sobre el carbonato de cal. Despues de haberlo abandonado todo al reposo por un tiempo suficiente, se decanta con unos sifones el licor que sobrenada. El residuo se mezcla con el agua caliente, y se revuelve con fuerza. Las lavaduras se reiteran hasta que ya no se separen materias susceptibles de colorar al líquido, ó de enturbiar su trasparencia. Esta parte de la fabricacion es muy importante; ejerce una gran influencia sobre la cristalizacion y la pureza del ácido cítrico que se prepara. El citrato de cal, que queda muy mojado, se enjuga durante algunos instantes, y se diluye en el ácido sulfúrico dilatado en cerca de seis veces su peso de agua. Es necesario al poco mas ó menos emplear tanta cantidad de ácido sulfúrico concentrado como la que se ha empleado de creta. Este ácido se debe verter inmediatamente despues que se ha mezclado con el agua, á fin de que el calor que se produce sirva para favorecer la reaccion, teniendo cuidado de añadirle poco á poco y revolver la mezcla al mismo tiempo; sin esta precaucion, el citrato de cal se convertiria en masas duras que el ácido no podria penetrar. Si sobreviene este accidente, será necesario suspender la adicion del ácido y dilatar con cuidado el todo en el agua. Cuando se opera en pequeño debe preferirse

el empleo del ácido sulfúrico dilatado en cerca de 10 veces su peso de agua: se deja reaccionar el ácido sobre la sal calcárea durante algunas horas, agitando de tiempo en tiempo la mezcla. Cuando se hace uso del zumo del limon añejo, puede contener ácido acético. Nos veríamos inducidos á error si se calculara la cantidad de ácido sulfúrico que se debe emplear, por la cantidad de creta que exije para la saturacion. Es necesario tomar una parte conocida del depósito, reconocer por la calcinacion la cantidad de cal que se encuentra en él, deducir por ella la que contiene toda la masa, calcular la cantidad de ácido que conviene para dejar libre al ácido cítrico. Cuando se ha empleado una dósis de ácido sulfúrico, proporcional, al poco mas ó menos, á la cantidad de sal caliza, se juzga del estado de la operacion ensayando el licor por una sal de barita y por el ácido nítrico. El residuo insoluble deberá ser poco abundante cuando se haya descompuesto todo el citrato de cal; si se teme que la accion se termine con dificultad en frio, se calentará un poco la mezcla en una caldera de plomo.

Como la presencia del citrato de cal perjudica á la cristalizacion del ácido cítrico, y el ácido sulfúrico la favorece, conviene emplear un ligero esceso de este. Reiterando la cristalizacion del ácido cítrico, queda libre del ácido sulfúrico.

Despues de haber dejado depositar el sulfato de cal, se le separa por la decantacion, y en seguida por el filtro. Se le lava muchas veces en frio para disolverle lo menos posible. Se le evapora en unas calderas de plomo ó en unos vasos terrosos, calentándolos al baño maria. La operacion se puede llevar con prontitud hasta que la disolucion se haya reducido á 1/5; pero cuando ha llegado á este punto es necesario moderarla, porque se carbonizaria con mucha facilidad por

efecto de un calor repentino. El calentarlo al baño maria es entonces muy conveniente. Inmediatamente aparecen así unas pequeñas masas cristalinas á la superficie del líquido, y cuando este se halla enteramente cubierto de una costra sólida se detiene el fuego, y aun si se calentara á fuego descubierto, sería necesario separar repentinamente todo el líquido; pero cuando se opera al baño maria, se le puede dejar enfriar sin separarle de allí.

Al cabo de tres ó cuatro dias se recoge en los cristales, y se evaporan las aguas madres. Cuando estas ya no producen cristales, se las trata como al jugo del limon primitivo. Ségun Aikin, puede acelerarse considerablemente la cristalizacion del ácido cítrico, por la adicion de un poco de alcohol.

Para obtener el ácido cítrico bien blanco y bien puro, es necesario redisolverle en la menor cantidad de agua posible, filtrar la disolucion y evaporarla para obtener nuevos cristales. Este tratamiento se debe reiterar para obtener un producto perfectamente puro.

M. Tilloy, farmacéutico en Dijon, ha estraido el ácido cítrico de las grosellas por el método siguiente. Se machacan las grosellas; se hace fermentar su jugo, y se retira por la destilacion el alcohol que producen. El residuo contiene ácido cítrico y ácido málico. Estos ácidos se saturan por medio de la creta, y se obtiene un depósito de citrato de cal. Se estrae el ácido por la accion del ácido sulfúrico, y se le purifica convenientemente. Por este procedimiento se obtienen con 100 partes de grosella 10 partes de alcohol á 20° Beaume, y una parte de ácido cítrico, que viene á salir á 6 francos y 50 centésimos el kilógrama, operando sobre grosellas que cuestan 5 francos los 100 kilógramas.

El ácido cítrico puede servir, como el ácido oxálico, para quitar las manchas de hierro. Este ácido es el que se emplea ordinariamente para precipitar el color de cartamo. Por último hay diversas operaciones delicadas en las que los tintoreros é impresores de telas no pueden reemplazar el ácido cítrico por ningun otro con ventaja.

El ácido cítrico conviene ademas, para la preparacion de las limonadas. Para un vaso de agua azucarada, bastan algunas gotas de este ácido concentrado. Tambien se hace uso de él para componer con el azucar y el bicarbonato de sosa, las limonadas llamadas secas ó efervescentes. El ácido tártrico que se sustituye algunas veces al ácido cítrico para este uso, tiene el inconveniente de ser menos agradable y ademas el de formar con la sosa una sal ligeramente purgativa.

3105. Citratos. Los citratos no estan todavia bien conocidos, ó mas bien ofrecen tales dificultades para ello que costaria trabajo establecer la verdadera composicion que los pertenece. Es muy probable que los citratos en los cuales, el ácido contiene 4 veces mas oxígeno que la base, sean los verdaderos citratos neutros. Sin embargo, podria darse este nombre á aquellos en que el ácido contiene 6 veces mas oxígeno que la base.

Los citratos son menos solubles que los malatos.

Citratos de potasa. Esta sal es delicuescente.

Citrato de sosa. El citrato de sosa cristaliza en prismas ligeramente eflorescentes, solubles en tres cuartas partes de su peso de agua, y fusibles á una temperatura inferior á aquella en que se verifica la descomposicion de la sal.

El citrato de sosa ha ofrecido á M. Berzelius unas particularidades de grande interés. La sal cristalizada, bajo forma pulverulenta, pierde 18,5 por 100, de agua de cristalizacion

á 100° C. la sal que queda es muy sencilla porque contiene:

1 at. ácido cítrico. . .	=	731,08 ó bien	59,21
1 at. sosa.	=	390,90	31,68
2 at. agua.	=	112,50	9,11
		1234,48	100,00

Restituyendo los 17,5 de agua que ha perdido se forma una sal rara, porque esta cantidad representa 4 átomos y 2/3 de agua. Si se calienta la sal precedente, á 200° pierde una nueva cantidad de agua igual á 12,3 por 100, es decir 3,2 mas de la que contiene. Así, conteniendo esta sal 2 átomos de agua solamente, pierde 2 at. y 2/3.

Por lo demas desecada de este modo la sal de sosa que no puede ser citrato, se convierte en citrato disolviéndose en el agua, y suministra ácido cítrico dotado de todas sus propiedades. Estos fenómenos se reproducen á voluntad sobre la misma sal. Esta pérdida estraordinaria de agua, resulta necesariamente de la combinacion del hidrógeno con el oxígeno del ácido; la sal vuelve á tomarla cuando se la pone en contacto con el agua y el ácido cítrico se reproduce, ó al menos se estrae la sal del ácido cítrico en su estado primitivo.

Citratos de barita. La sal neutra es poco soluble en el agua, la sal ácida se disuelve bastante bien en este líquido y produce unos cristales que tienen una tendencia muy grande á la eflorescencia.

La sal ácida no deja por la evaporacion, segun M. Berzelius, sino una masa gomosa. Ofrece una constitucion rara, porque está formada de un átomo de base, 2 at. de agua y de y 1 at. cuarto de ácido.

La sal neutra es mucho mas sencilla porque contiene:

1 at. ácido cítrico. .	= 731,08	38,22
1 at. barita. . . .	= 956,88	50,00
4 at. agua. . . .	= 225,00	11,78
	1912,96	100,00

Esta sal se obtiene por doble descomposicion, pero es dificil obtenerla pura.

Citrato de cal. Este es poco soluble en el agua y lo es mas por la adiccion de un esceso de ácido. Poniéndole en digestion con el agua disuelve este líquido 1/500 de su peso y se hace susceptible de reaccionar como los alcalis sobre el papel del tornasol enrojecido por el ácido acético.

El citrato neutro de cal, que no es muy fácil de preparar, contiene segun M. Berzelius:

1 at. de ácido cítrico.	= 731,08	60,93
1 at. cal.	= 356,02	29,70
2 at. agua. . . .	= 112.50	9,37
	1199,60	100,00

Hay un bicitrato de cal, que se trasforma en masa gomosa susceptible de adquirir con el tiempo una estructura cristalina.

Existe ademas un citrato de cal báxico que contiene :

3 at. áicdo cítrico. .	=	2193,24	60,63
4 at. cal.	=	1424,08	39,37
		3617,32	100,00

Fourcroy habia propuesto con mucha razon, emplear los limones en los paises en que abunda esta fruta para preparar el citrato de cal y esplotarlo despues en los paises fabriles que consumen el ácido cítrico. Esta proposicion ha venido á ser la base de una especulacion que se tanteó en Sicilia hácia el año de 1810 y que se frustró por causas accidentales. Mucha ventaja se hallaría en volverla á emprender en los paises en que abundan los limoneros.

Citrato de magnesia. Este es casi insoluble en el estado neutro, y es delicuescente con un esceso de ácido.

Citrato de alúmina. Esta sal es insoluble en el agua pura, pero se disuelve bien en este líquido cuando se halla cargado de ácido.

Citratos de hierro. Los citratos de los dos óxidos de hierro son solubles en el agua, el de protóxido cristaliza en forma de pequeños prismas; forma con la potasa una doble sub-sal muy soluble, y no se puede descomponer por un esceso de este alcali.

Citrato de zinc. Este produce unos cristales pequeños y brillantes que son poco solubles.

Citrato de cobre. Esta sal se obtiene haciendo hervir una disolucion de acetato de cobre mezclada con el ácido cítrico. Al cabo de algun tiempo se forma un precipitado verde y granudo, que contiene:

3 at. ácido cítrico. .	=	2193,24	52,52
4 at. óxido de cobre. .	=	1982,80	47,48
		4176,04	100,00

Esta sal contiene ademas 8 átomos de agua, y pierde cuatro átomos por el calor del baño maría, que la hace pasar á un color de azul de cielo.

Citrato de plomo. Esta sal es insoluble en el agua; con el amoniaco forma una doble sub-sal, que es soluble, y que desecada forma una masa gomosa amarilla que se puede redisolver por el agua.

M. Berzelius ha distinguido en estos últimos tiempos cuatro variedades de citrato de plomo que mencionaremos aquí sucintamente.

El citrato neutro es muy dificil de aislar; las lavaduras le descomponen de tal manera que la proporcion de base aumenta sin cesar en el producto. Para obtener el citrato al poco mas ó menos neutro, es necesario verter en el acetato de plomo una disolucion alcohólica de ácido cítrico y lavar el precipitado con el alcohol. Esta sal contiene :

1 at. ácido cítrico. . .	=	731,08	34,40
1 at. óxido de plomo. .	=	1394,50	65,60
		2125,58	100,00

El citrato bibáxico se obtiene, haciendo digerir esta sal neutra con el sub-acetato de plomo; esta sal contiene:

1 at. ácido cítrico. . .	=	731,08	20,76
2 at. óxido de plomo. .	=	2789,00	79,24
		3520,08	100,00

Cuando se pone el citrato neutro en contacto con el amoniaco cáustico muy debilitado, queda un resíduo insoluble formado de :

3 at. ácido cítrico. . .	=	2193,24	28,22
4 at. óxido de plomo. .	=	5578,00	71,78
		7771,24	100,00

Por último cuando se disuelve citrato neutro en el ácido nítrico muy debilitado é hirviendo, el licor saturado en caliente deja depositar por el enfriamiento un citrato ácido que contiene:

3 at. ácido cítrico. . .	=	2193,24	42,12
2 at. óxido de plomo. .	=	2789,00	53,56
4 at. agua.	=	225,00	4,32
		5207,24	100,00

Citrato de plata. Esta sal goza de una solubilidad muy débil y suministra por la destilacion ácido acético mezclado con productos empirreumáticos.

Este es el único citrato insoluble, que hay al poco mas ó menos seguridad de obtener neutro. M. J. Gay-Lusac que

le ha examinado, le ha encontrado constantemente formado de:

1 at. ácido cítrico. ,	. =	731,08	33,49
1 at. óxido do plata.	. =	1450,60	66,51
		2181,68	100,00

Cuando se le calienta para analizarle, como la sal está bien seca, arde de repente, con una especie de csplosion.

3106. Si volvemos sobre la reunion de los hechos que presenta el ácido nítrico, nos hallaremos conducidos á esta consecuencia tan singular: que es imposible el comprenderlos sino se admite que existen dos ácidos cítricos distintos que se metamorsifican sin cesar el uno en el otro.

El 1.° tendrá por fórmula $C^8 H^4 O^4$, y cristalizando en caliente formará un hidrato $C^8 H^4 O^4, H^2 O$. Este ácido será el que contenga el citrato de plata, y la mayor parte de los citratos.

El 2.° tendrá por fórmula $C^{12} H^6 O^6$. Combinado con cuatro átomos de agua, formará los cristales de ácido cítrico del comercio $C^{12} H^6 O_6, H^4 O^2$, y con dos átomos de agua $C^{12} H^6 O^6 H^2 O$ producirá el mismo ácido desecado.

Este ácido es el que se convertirá en ácido oxálico y acético, bajo la influencia de la potasa segun la fórmula :

$$C^{12} H^6 O^6, H^4 O^2 + 2 KO = KO, C^4 O^3, H^2 O + KO, C^8 H^6 O^3, H^2 O.$$

Este ácido es tambien, el que por la destilacion originará el ácido pirocítrico segun la fórmula :

$$C^{12} H^6 O^6, H^4 O^2 = C^{10} H^4 O^3. H^2 O + C^2 O^2 + H^4 O^2.$$

Aqui se advierte que tantas razones hay para admitir una como otra de estas fórmulas; pero ni una ni otra esplican de una manera satisfactoria la reunion de los hechos.

Tal vez tendremos ocasion de volver sobre estos fenómenos al tratar de los éteres.

Acido pirocitrico.

Lassaigne, *An. de quím. y de fís.*, tom. XXI, pag. 100.
J. Dumas, *An. de quím. y de fís.*, tom. LII, pag. 295.

3107. Se obtienen por la destilacion del ácido cítrico practicada á un calor suave, aguamu y cargada de ácido pirocítrico, un licor espírituoso, en pequeña cantidad, y una epecie de aceite amarillo de ambar, que ocupa la parte inferior del producto total. El agua destruye á este licor oleiforme que desaparece inmediatamente. Se reunen las disoluciones de ácido pirocítrico y se las satura con creta ó carbonato de sosa; se purifica en seguida el licor por el carbon animal y se descompone por el acetato de plomo; despues de haber lavado el precipitado de pirocitrato de plomo, se pone el ácido en libertad por medio del hidrógeno sulfurado y se le hace cristalizar.

Este ácido cristaliza con mucha dificultad, para lo cual es necesario que su disolucion esté muy concentrada. Por el enfriamiento se trasforma en una masa blanca, formada de pequeñas agujas entrelazadas. Es inodoro, ligeramente amargo, muy ácido y fusible. Se volatiliza descomponiéndose en

parte, se disuelve en el alcohol y en tres partes de agua á 10°.

No enturbia el agua de cal ni la de barita, y forma unas sales solubles con la mayor parte de las bases; sin embargo produce un precipitado blanco con las disoluciones de acetato de plomo y de nitrato de protóxido de mercurio :

Este cuerpo está formado de :

10 at. carbono. . .	=	382,60 ó bien	54,07
4 at. hidrógeno. . .	=	25,00	3,53
3 at. oxígeno. . .	=	300,00	42,40
		707,60	100,00

3108. Pirocitratos. En los pirocitratos neutros el oxígeno de la base es el tercio del de el ácido; la mayor parte de estos son solubles.

Acido malico.

Scheele, *Opúsculos*, tom. II, pag. 196.

Vauquelin, *An. de quim.*, tom. XXXIV, pag. 127; y *An. de quim. y de fis.*, tom. VI, pag. 337.

Donovan, *An. de quim. y de fis.*, tom. I, pag. 281.

Braconnot, *An. de quím. y de fis.*, tom. VI, pag. 239.

Gay-Lussac, *An. de quim. y de fis.*, tom. VI, pag. 331.

Houton Labillardiere, *An. de quim. y de fis.*, tomo VIII, pag. 214.

Liebig, *An. de quim. y de fis.*, tom. XLIII, pag. 259. y tom. LII, pag. 454.

3109. El ácido málico así como el ácido tártrico se produce en el curso de la vegetacion de un gran número de plantas. Este ácido parece formar una transicion en la naturaleza vegetal entre otros ácidos cuyas propiedades presentan mucha analogía con las suyas. Así se le encuentra reunido al ácido cítrico, al ácido tártrico, al ácido paratártrico, en el agraz, en proporciones que varian segun la madurez del grano. El ácido málico ha sido descubierto por Schéele en las manzanas agrias, tambien se le ha encontrado en las bayas del Serval; y como se ha llegado á estraerle en un estado de pureza muy perfecto, se habia formado un ácido nuevo bajo el nombre de ácido sórbico. Este existe bien sea libre, bien saturado en casi todas las frutas, principalmente en las que tienen un color rojo, y muchas veces se le encuentra en las demas partes de las plantas.

Segun M. Pelouce, el ácido málico se funde hácia los 83°, y se descompone á los 176° produciendo agua y dos ácidos pirogenados, que este químico llama málico y paramaléico. El ácido maléico es un líquido incoloro, que no tarda en cristalizar. El ácido paramaléico queda casi en su totali- en el fondo de la retorta, formando una masa cristalina. Operando en un baño de aceite sobre 10 gramas (200,40 granos) se termina esta reaccion en dos horas.

A 200° se obtendrá mucho mas ácido maléico. A 250° por el contrario, predominará el ácido paramaléico, pero la reaccion será muy lenta.

Estas variaciones se esplican facilmente, cuando se sabe que el ácido maléico se convierte por la influencia del agua y del calor, en ácido paramaléico. Para obtener el 1°, es necesario sustraerle por una destilacion rápida, á la influencia de las causas que tienden á convertirle en ácido paremaléico.

El ácido málico cristaliza con mucha dificultad, y se esperimenta mucho trabajo para purificarle de las impurezas por las cuales se halla manchado. Este ácido es delicuescente y muy soluble en el agua y en el alcohol. Su sabor que es muy fuerte, se asemeja al de los ácidos cítrico y tártrico. El ácido nítrico hirviendo le convierte inmediatamente en ácido oxálico. El ácido málico no enturbia el agua de cal, la de barita, ni las disoluciones de las sales metálicas formadas por los ácidos minerales, tales como las de nitrato de plomo, las de nitrato de mercurio y las de nitrato de plata.

Por el contrario, precipita al acetato de plomo y forma con él un depósito opaco y blanco, que se redisuelve, poco á poco, para convertirse en seguida en cristales muy desenvueltos que forman unos penachos del aspecto de la seda, que tienen un brillo sobresaliente. Esta sal se liquidifica en el agua hirviendo que apenas la disuelve, y se deja estirar en hilos como una resina.

Con la potasa y la sosa forma sales delicuescentes que no se disuelven en el alcohol.

Con la magnesia produce una sal que cristaliza facilmente; lo mismo se verifica con el óxido de zinc.

Cuando se le calienta con un esceso de potasa á la temperatura de 150° se trasforma en oxalato y acetato de esta base, lo mismo que el ácido cítrico. Cuando el ácido málico no está purificado de toda materia estractiva, no puede descomponer enteramente al carbonato de cal sino cuando se encuentra en cantidad suficiente para formar un bimalato. Cuando está puro, se satura completamente por la creta; la formacion de este bimalato, que goza de cierta solubilidad en el agua, se verifica siempre que se trata de saturar el ácido málico impuro por la creta y ofrece un medio fácil de aislar

un gran número de ácidos, tales como al ácido cítrico, al ácido tártrico, al ácido paratártrico y al ácido oxálico, que en la misma circunstancia forman unas sales neutras, y al poco mas ó menos insolubles.

El ácido málico queda siempre hidratado cuando no está combinado con las bases. Su composicion es exactamente semejante á la del ácido cítrico, segun M. Liebig. Para el ácido anhidro se ha dado $C^8 H^4 O^4$, y para el ácido hidratado $C^8 H^4 O^4 H^2 O$. Con respecto al ácido málico se advertirá que no hay ninguna incertidumbre sobre su fórmula, como queda sobre la del ácido cítrico.

La preparacion del ácido málico se puede ejecutar de diversos modos. Donovan fué el primero que empleó las bayas del serval de los pajareros, y llegó á obtenerle en el estado de pureza, por medio del malato de plomo, que es al poco mas ó menos insoluble en el agua fria, y que se disuelve sensiblemente en el agua hirviendo. Los frutos del serval deben recoleccionarse cuando estan próximos á su madurez. Despues de haberlos quebrantado en un mortero se esprime su jugo, se le hace hervir y se le clarifica por medio de la clara de huevo. Se le hace digerir con el óxido de plomo, ó se le mezcla con el acetato de plomo. El depósito de malato de plomo debe lavarse muchas veces con agua fria. En seguida se le hace hervir con agua destilada, se filtra el licor hirviendo, y deja depositar por el enfriamiento la sal de plomo bajo la forma de agujas blancas y brillantes; el mismo tratamiento se reitera sobre el resíduo un gran número de veces. En vez de agua pura se emplean los licores que han abandonado el malato de plomo y que todavia estan saturados de esta sal, desde que no contienen ya materia colorante. Para obtener unos cristales perfectamente puros se redisuelve la sal

en el agua hirviendo para hacerla cristalizar de nuevo; en seguida se la reduce á polvo fino, se la mezcla con el agua y se hace pasar á ella una corriente de hidrógeno sulfurado. Para separar el sulfuro de plomo se filtra y concentra la disolucion, hasta que haya adquirido la consistencia de jarabe: por el enfriamiento produce unos cristales irregulares, en forma de agujas confusas.

M. Liebig prepara el ácido málico muy puro de la manera siguiente. En el jugo de las bayas del serval, hervido con carbon animal y filtrado, vierte una pequeña cantidad de potasa, á fin de formar el bitartrato de potasa, evitando cuanto sea posible un esceso de alcali. Despues de haberle evaporado, dilata el líquido en el alcohol para precipitar al bitartrato formado. Para recojer el alcohol destila el líquido hasta que el resíduo haya tomado la consistencia del jarabe; para acabar de separar el mucílago reitera el mismo tratamiento por el alcohol. El resíduo de la segunda destilacion dilatado en una gran cantidad de agua y mezclado con el acetato de plomo, forma el malato de plomo que se recoge, lava y descompone por el hidrógeno sulfurado. Para terminar la purificacion del ácido se le concentra, se le dilata en alcohol y se le satura hasta la mitad por el amoniaco. El bimalato sometido á la cristalizacion sirve para producir al malato de plomo. Por último el ácido se puede obtener por la accion del hidrógeno sulfurado sobre esta última sal.

Tambien se puede hacer uso de otro procedimiento, para estraer el ácido málico del mismo jugo. Este consiste en saturar el jugo de las frutas por el carbonato de cal, que forma un bimalato soluble, añadir carbonato de sosa en el licor filtrado, en hacer hervir el líquido durante algunos minutos con una lechada de cal que le despoje de las materias colorantes, en

verter en seguida sobre él acetato de plomo y en descomponer el precipitado por el hidrógeno sulfurado. Tambien podria ponerse en libertad el ácido málico combinado con la cal, empleando el ácido sulfúrico, y separando el sulfato de cal por el alcohol; pero de esta manera se obtendria mas impuro.

El jugo de la joubarba tratado del mismo modo que el de las bayas del serval, suministra igualmente ácido málico.

3110. MALATOS. El ácido málico contiene cuatro veces tanto oxígeno como los óxidos que le neutralizan. Puede formar ademas de las sales neutras, sales ácidas y subsales. La mayor parte de los malatos neutros son solubles en el agua y muchos de ellos lo son en alto grado. Los que son insolubles ó que solo estan dotados de una débil solubilidad, se disuelven mejor á favor de un esceso de ácido, mientras que en lo general los malatos muy solubles en el estado neutro, no lo son tanto en el estado ácido. Los malatos, con esceso de base son casi todos insolubles ó poco solubles. No se ha investigado todavia con precision, cuál es el estado de saturacion á que se encuentran. Las sales ácidas parecen contener dos veces mas ácido que las sales neutras.

Los malatos neutros de potasa, de sosa y de amoniaco son muy solubles y delicuescentes; sus malatos ácidos son menos solubles y cristalizables. La barita forma con el ácido málico unas combinaciones muy solubles, cuyas disoluciones dejan por la evaporacion unas masas gomosas, cuando la sal es neutra ó con esceso de ácido; pero la sal básica es insoluble. El malato neutro de estronciana es muy soluble como el de barita y se le obtiene bajo la misma forma; la sal ácida de esta base, es por el contrario poco soluble. Lo mismo se verifica en las sales correspondientes de protóxido de manganeso. El peróxido de hierro forma un malato neutro incristali-

zable, soluble en el agua y en el alcohol y delicuescente, y una subsal de color amarillo, insoluble. El malato de peróxido de mercurio, es incristalizable; el agua le descompone en una sal ácida que se disuelve y en una subsal que se precipita.

Los malatos sometidos á la accion del fuego se hinchan y descomponen suministrando los productos ordinarios de la destilacion de las sales formadas por ácidos vegetales.

El mejor medio de caracterizar los malatos, consiste en formar malato de plomo, y demostrar si la sal obtenida posee las propiedades que vamos á indicar á continuacion.

Malatos de potasa. El ácido málico se encuentra algunas veces en la naturaleza, combinado con la potasa. La sal neutra adquiere fuertemente la humedad de la atmósfera. Se resuelve en un líquido. La sal ácida no se altera por la accion del aire; el alcohol no la disuelve.

Malato de barita. Esta es una sal neutra y anhidra que se obtiene tratando el ácido málico por el carbonato de barita. La saturacion es dificil é imperfecta. Pero cuando se evapora el licor la sal neutra se deposita en forma de capas blancas, sin apariencia de cristalizacion. Estas son insolubles en el agua fria ó hirviendo.

El malato ácido de barita es por el contrario muy soluble.

Malatos de cal. Una parte de sal neutra se disuelve en 147 partes de agua á 12° y en 65 partes de agua hirviendo. La disolucion saturada en caliente deposita por el enfriamiento una porcion de pequeños granos cristalinos. Su sabor se asemeja mucho al del salitre. Esta sal es bastante fusible para liquidarse en una masa de aspecto resinoso en su disolucion hirviendo. Segun Grottus se disuelve facilmente en el agua que ya está cargada de otras sales, tales como el cloruro de so-

dio, el cloruro de calcio, el nitrato de potasa, el hidroclorato de amoniaco etc.

La disolucion tibia de malato de cal, deja precipitar una subsal doble, por la adicion de un poco de potasa, y queda en el licor una sobre sal que se deseca y forma una masa gomosa.

El bimalato de cal se disuelve en 50 veces su peso de agua á 12°. Cristaliza en prismas de seis caras, de las cuales dos opuestas son mas largas y se hallan terminadas por una cúspide en forma de bisel. Es insoluble en el alcohol. Se la encuentra en un gran número de plantas, y entre otras la jubarba; pero cuando se le estrae de las plantas, está mezclado con materias estractivas que no la dejan cristalizar facilmente.

Malato de magnesia. Algunas veces se encuentra tambien en la naturaleza vejetal al malato de magnesia. La sal neutra forma unos cristales que no se alteran por su esposicion al aire, y se disuelven en 28 veces su peso de agua. Un esceso de ácido la hace delicuescente. La potasa precipita de esta disolucion una subsal doble. Esta sal bien desecada contiene MgO, C^8, H^4, O^4, H^2, O. Cuando está cristalizada contiene ademas H^8, O^4, que pueden separarse á los 150°.

Malato de alúmina. Este es soluble en el agua y se hace gomoso cuando se le concentra por la evaporacion. El amoniaco vertido en su disolucion no produce precipitado alguno. Este hecho es una consecuencia de un principio general (1649) del cual ya hemos hecho muchas veces aplicacion. Del mismo modo el óxido de cobre no se precipita sino en parte por la potasa, de su combinacion con el ácido malico; y el peróxido de hierro no forma tampoco precipitado alguno.

Malato de zinc. El malato neutro de zinc cristaliza en prismas tetraedros. Una parte de esta sal exige 55 partes de

agua fria para su disolucion, y mucha menos cantidad de agua hirviendo; pero el agua hirviendo la descompone en una subsal y en sal ácida. Calentándole á 100° pierde 10 por 100 de agua haciéndose opaco sin deformarse. Un calor de 120° le hace perder todavía otra tanta cantidad de este líquido, y entonces queda un polvo anhidro coherente que es la sal neutra seca. La sal hidratada contiene 6 átomos de agua. Si se continua elevando la temperatura, se descompone.

Esta sal contiene:

1 at. ácido málico. .	718,24	ó bien 58,80	100
1 at. óxido de zinc .	503,32	51,20	
1 at. sal desec. á 120°.	1221,56		

El bimalato de zinc cristaliza facilmente en hermosos octaedros regulares de base cuadrada. Contiene una cantidad de agua, cuyo oxígeno es doble del que contiene la base. Se funde en su agua de cristalizacion; cuando se le calienta se hincha en seguida y esparce vapores.

La subsal que produce la sal neutra cuando se la descompone por el agua hirviendo, se presenta bajo la forma de polvo blanco.

Malato de plomo. Esta sal apenas se disuelve sensiblemente en el agua fria; el agua hirviendo toma cierta cantidad que abandona durante el enfriamiento, en forma de lentejuelas blancas y brillantes. Cuando se la precipita de los licores frios, parece desde luego pulverulenta; pero toma espontáneamente y sobre todo con el auxilio de un lijero calor un aspecto cristalino. La temperatura del agua hirviendo es suficiente para fundirla y entonces se hace mas insoluble en

el agua. Para saturar el agua hirviendo de esta sal es necesario añadirla por pequeñas porciones y en el estado de polvo muy fino. Se ignora si esta sal es anhidra. La sal anhidra estará formada de:

1 at. óxido de plomo .	1394,50 ó bien	66,0
1 at. ácido málico. .	718,24	34,0
	2112,74	100,0

Lo cual difiere poco de los análisis conocidos de la sal desecada.

El malato de plomo forma con el de amoniaco, una sal doble, soluble é incristalizable, y con el de zinc una sal insoluble que se obtiene mezclando las disoluciones de acetato de plomo y de malato de zinc.

Malato de plata. Mezclando las disoluciones de nitrato neutro de plata, y de bimalato de amoniaco, se obtiene un precipitado de malato de plata neutro, que es granugiento de un blanco brillante, y que adquiere un color amarillo por una fuerte desecacion. Calentándole despues de desecado, se funde y descompone hinchándose un poco y esparciendo un olor empirreumático; por residuo queda plata metálica. El malato de plata es soluble en el agua hirviendo, pero esperimenta al mismo tiempo una reduccion y se deposita plata metálica.

Acido maleico.

Vauqueil, *An. de quím. y de fis.*, tom. VI, pag. 337.
Braconnot, *An. de quím. y de fis.*, tom. VIII, pag. 149.
Lassaggne, *An. de quim. y de fis.*, tom. LV, pag. 72.

3111. Para obtener este ácido basta destilar el ácido málico á 200°. En este caso se desprende un líquido que cristaliza en el instante y que consiste enteramente en ácido maleico.

Los cristales que se forman estan hidratados, pero hácia 260° pierden su agua, se convierten en ácido málico anhidro. Calentándolos á una temperatura intermedia entre 130 y 160° pierden todavia agua, con tal que esta se sustraiga inmediatamente á la accion del residuo; porque en el caso en que pueda volver á caer sobre él el ácido maleico se convierte en ácido paramaleico.

El ácido maleico forma unos cristales en prismas oblícuos que son inalterables por la accion del aire. Su sabor es de un ácido muy pronunciado, y se halla acompañado de una sensacion nauseabunda muy desagradable. Entra en fusion á los 135°, y cristaliza por el enfriamiento en una masa nacarada formada de agujas diverjentes. Hácia los 160° hierve y se sublima bajo la forma de agujas delgadas. Echándole sobre las ascuas esparce un humo blanco, ácido y sofocante. Se disuelve en un peso de agua doble al suyo y á la temperatura de 10°. Es muy soluble en el alcohol anhidro.

La disolucion del ácido maleico no precipita al agua de cal y forma en la disolucion de acetato de plomo unos copos blancos que se hacen poco á poco semitrasparentes, y semejantes al almidon cocido. Diluidos en agua y puestos sobre un filtro disminuyen poco á poco de volúmen, y se encuentran convertidos al cabo de algun tiempo en agujas brillantes y nacaradas.

El ácido maleico hidratado contiene:

8 at. carbono. . . .	306,0	41,84
4 at. hidrógeno. .	25,0	3,41
4 at. oxígeno. .	400,0	54,75
$C^8 H^2 O^3 + H_2 O$. . . =	731,0	100,00

En este estado seria isomérica con el ácido cítrico anhidro; pero se la puede quitar su agua, y entonces no se asemeja ya al ácido cítrico ordinario. El ácido maleico seco existe no solamente en las sales, sino que tambien se le puede obtener por simples destilaciones lentas, teniendo cuidado de recoger aparte los últimos productos. Esto se conseguiria mas facilmente sin duda alguna, empleando el ácido fosfórico anhidro para apoderarse del agua. El ácido anhidro funde hácia los 57°, y hierve á los 276. Es mucho mas alterable que el ácido hidratado, y cuando se le calienta un poco mas de su punto de ebullicion, suministra gases y adquiere color.

Este ácido contiene:

8 at. carbono. . . .	306,08	49,45
2 at. hidrógeno. . .	12,50	2,02
3 at. oxígeno. . . .	300,00	48,53
	618,58	100,00

Maleatos. Estas sales han sido poco estudiadas. Cuando son neutras contiene el ácido tres veces mas oxígeno que la base. Siendo generalmente solubles, se asemejan á los succinatos, en sus principales reacciones.

Maleato de potasa. Este cristaliza en hojas semejantes á las del helecho, y atrae ligeramente la humedad del aire.

Maleato de barita. Esta sal es medianamente soluble y cristaliza en lentejuelas brillantes. Se precipita desde luego cuando se mezcla cloruro de bario y maleato de potasa; despues se la redisuelve y cristaliza por último sobre las paredes del vaso. Cuando se vierte ácido maleico en el agua de barita, se forma un precipitado blanco que cambia en algunos instantes, en lentejuelas cristalinas y que se redisuelve por un esceso de agua de barita.

Maleato de cal. Este forma pequeñas agujas que son poco solubles y que no se alteran por la ácido del aire. Sin embargo, una disolucion concentrada de cloruro de calcio no enturbia el maleato de potasa; la mezcla no deja depositar al maleato de cal sino al cabo de algunos dias; una vez formada esta sal, no se redisuelve facilmente.

Maleato de plomo. Este es un poco soluble; ya hemos hablado de los fenómenos que presenta esta sal, cuando es producida por doble descomposicion; aquí añadiremos que cuando se vierte acetato de plomo en una disolucion muy dilatada de ácido maleico, se obtiene al cabo de algunos minutos un precipitado blanco en láminas brillantes micáceas.

Con las disoluciones concentradas y con un esceso de acetato de plomo se trasforma en una masa temblorosa semejante al engrudo, que cambia poco á poco por sí misma en cristales micáceos como los precedentes.

El maleato de plomo cristalizado contiene 15,5 por 100 de agua de cristalizacion, segun M. Pelouze, que le da por lo tanto la fórmula siguiente :

1 at. ácido maleico.	618,5	26,3
1 at. óxido de plomo.	1395,0	59,3
6 at. agua.	337,5	14,4
	2351,0	100,0

Acido paramaleico.

Braconnot, *An. de quim. y de fis.*, tom. VIII, pag. 149.
Lassaigne, *An. de quim. y de fis.*, tom. XI, pag. 93.
Pelouce, *An. de quim. y de fis.*, tom. LV, pag. 72.

3112. Este ácido se forma en pequeña cantidad siempre que se destila el ácido málico ; pero su cantidad aumenta mucho si se calienta mucho tiempo este ácido á una temperatura de 150°, poco mas ó menos.

Tambien se le puede producir por medio del ácido maleico.

Para esto basta calentar por mucho tiempo este último á 135°, ó hacerle hervir mucho tiempo en un tubo largo y estrecho, de modo que el agua que se desprende se vea obligada á volver á caer sin cesar sobre el ácido.

El ácido paramaleico cristaliza en prismas largos, incoloros, exaedros ó romboidales, estriados, y generalmente bastante desenvueltos. Su punto de fusion se coloca á una temperatura elevada, y no se volatiliza sino despues de 200°.

Exije cerca de 200 partes de agua para disolverse: su sabor es ácido.

El paramaleato de potasa cristaliza en láminas prismáticas, iradiadas; es muy soluble. Lo mismo se verifica con los paramaleatos de sosa y de amoniaco.

Los paramaleatos de cal, de barita, y de estronciana son solubles tambien; el ácido paramaleico, no precipita las disoluciones acuosas de estas bases.

El paramaleato de peróxido de hierro, es por el contrario insoluble. Su color es amarillento, análogo al sucinato de esta base.

El paramaleato de cobre, insoluble tambien, es un precipitado de un hermoso verde.

El paramaleato de plomo, puede obtenerse por doble descomposicion ó vertiendo una disolucion de ácido paramaleico en una sal de plomo. Este ácido forma en frio, en el acetato de plomo, un precipitado que no cristaliza como el maleato. En caliente se disuelve el precipitado y cristaliza confusamente por el enfriamiento.

El paramaleato de plomo posee no solamente la misma composicion fundamental que el maleato, sino tambien la misma cantidad de agua de cristalizacion.

El ácido paramaleico precipita al nitrato de plata y forma una sal notablemente insoluble. Una parte de ácido disuelta en 200,000 partes de agua se enturbia sensiblemente en el nitrato de plata. El precipitado se disuelve perfectamente en el ácido nitrico. Asi, por mas sensible que el ácido paramaleico sea con las sales de plata, los paramaleatos solubles lo son todavia mas.

El ácido paramaleico cristalizado contiene agua, y se representa por $C^8 H^2 O^3$, $H^2 O$.

El ácido paramaleico anhidro, tal cual existe en las sales, contiene $C^8 H^2 O^3$.

Y los dos casos presentan la misma composicion que en el ácido maleico.

SEQUIN, *An. de quim.*, tom. XCII, pag. 225.
SERTUERNER, *An. de quim. y de fis.*, tom. V, pag. 21.
VOGEL, *Díar. de farm.*, tom. VI, pag. 179.
ROBINET *Idem*, tom. XI, pag. 370.
PETIT, *Idem*, tom. XIII, pag. 170.
R. HARE, *Idem*, tom. XIV, pag. 65.
ROBIQUET, *An. de quim. y de fis.*, tom. LI, pag. 225, y tom. LIII, pag. 425
LIEBIG, *An. de quim. y de fis.*, tom. LIV, pag. 26.

3113. El ácido mecónico se encuentra en el opio, en el cual ha sido indicado desde luego por Sequin en 1804.

M. Sertuerner que le reconoció por su parte en 1805, le ha dado el nombre que lleva en la actualidad. Este ácido ha estado confundido mucho tiempo con otros dos que resultan de su descomposicion por el agua hirviendo, y por la destilacion seca.

La composicion del ácido mecónico ha sido determinada por M. Liebig, que le ha encontrado compuesto de :

C^{14}	—	535,06	—	42,46
H^{4}	—	25,00	—	1,98
O^{7}	—	700,00	—	55,56
		1260,06		100,00

El ácido mecónico cristalizado, es inalterable por la accion del aire. Sometiendole á una temperatura de 100 ó 120°, pierde 21,5 por 100 de su peso ; pero no solo abandona su

agua, porque á esta temperatura ya desprende ácido carbónico y se descompone en parte. El ácido se trasforma poco á poco en un color blanco y opaco. Este fenómeno se verifica muy pronto, cuando se eleva la temperatura á 110° ó á 120°; esta temperatura determina una pronta formacion de vapor de agua, bajo cuya influencia esperimenta el ácido esta descomposicion parcial. Tan luego como la desecacion ha terminado enteramente, cesa la descomposicion; pero poniéndole en contacto con nueva cantidad de agua se vuelve á reproducir. Cuando el ácido mecónico se altera bajo la influencia del agua, perdiendo parte de su ácido carbónico, pasa al estado de ácido metamecónico. En la desecacion del ácido mecónico se forma muy poca cantidad de este nuevo ácido. El ácido mecónico desecado y redisuelto en el agua, cristaliza casi enteramente, con su trasparencia ordinaria y bajo su forma primitiva.

Este ácido desecado se destruye enteramente, cuando se eleva la temperatura á un grado suficiente. En este caso, se destila desde luego un ácido particular, al cual se ha dado el nombre de ácido piromecónico. Este está acompañado de un poco de agua y de ácido acético, y está muy poco coloreado en los primeros momentos.

En seguida pasa á la destilacion un aceite que se fija; se desprende un poco de ácido carbónico, y una corta cantidad de gas inflamable. Al terminar la operacion, se fijan en la bóveda de la retorta algunas agujas ramificadas de un blanco mate, que consisten en un segundo ácido particular, muy poco fusible y poco soluble, cuyas propiedades no se han estudiado con detenimiento. Estos cristales desaparecen si se acrecienta el calor en el aparato destilatorio.

El ácido mecónico se disuelve muy bien en el agua, sobre

todo en caliente. Una parte de este ácido, solo exije 4 partes de agua caliente para su disolucion.

Sometiendo el licor que resulta á una ebullicion sostenida, se vuelve poco á poco amarillento, y despues rojo pardo subido. Al mismo tiempo se desprende ácido carbónico, y el ácido mecónico se convierte en ácido metamecónico, sobre el cual no tiene el agua ninguna accion destructiva. Este cambio se puede verificar por el calor del baño maria, sostenido muchos dias consecutivos. El nuevo ácido se precipita durante el enfriamiento. El cambio se produce mejor todavia, haciendo hervir un meconato con un ácido susceptible de descomponerle, apoderándose de su base.

Los cristales de ácido mecónico son unas escamas blancas, trasparentes y micáceas. Las ácidos hidroclórico y sulfúrico, no le alteran en frio, ni por un calor suave. El ácido nítrico poco dilatado le destruye, y produce ácido oxálico.

Cuando se trata de obtener el ácido mecónico, contenido en el opio, se trata, segun el procedimiento de M. W. Gregorio para la estraccion de la morfina, la infusion de opio en el agua acidulada con el ácido sulfúrico, por la cantidad de cloruro de calcio necesaria para precipitar á los ácidos sulfúrico y meconico, en combinacion con la cal. El depósito que se forma se lava desde luego con el agua, y despues con el alcohol hirviendo. En seguida se diluyen 10 partes en 100 de agua caliente á 90° aproximadamente; despues se añade poco á poco otro tanto ácido hidroclórico; agitando vivamente la mezcla para que se disuelva el meconato de cal que forma la mayor parte del precipitado, queda sulfato de cal. El licor se vierte inmediatamente sobre un filtro, se lava con ácido hidroclórico, y deposita por el enfriamiento muchos cristales ligeros y brillantes de bimeconato de cal. A estos se los com-

prime entre una tela, se los redisuelve en caliente, y se añade á ellos 5 partes de ácido hidroclórico; se calienta todavia la mezcla algunos instantes evitando que la temperatura se eleve hasta 100°; en seguida se deja enfriar el licor, y se depositan unos cristales de ácido mecónico. Estos algunas veces se hallan mezclados con bimeconato de cal mas ligero y con frecuencia mas blanco. Entonces es necesario volver á empezar el tratamiento, ó bien separar los cristales de la sal calcárea por la lebigacion.

Para purificar al ácido mecónico la materia colorante que le acompaña, aconseja M. Robiquet, que se le muela y se le sature por una disolucion dilatada de potasa cáustica; que en seguida se disuelva en caliente en una pequeña cantidad de agua el meconato de potasa, que se deja enfriar, y que se esprima el magma que resulta de la operacion. Despues es necesario disolver de nuevo la sal para hacerla cristalizar ambien, y se la descompone como al meconato de cal por el ácido hidroclórico.

Los otros procedimientos que estan puestos en uso para la estraccion de la morfina, no son tan ventajosos cuando se quiere obtener el ácido mecónico. Sin embargo se le puede obtener por el tratamiento de los residuos.

Cuando se hace hervir la infusion de opio con la magnesia cáustica, el ácido meconico forma con esta base una subsal insoluble. Cuando se vierte amoniaco en la infusion, el ácido mecónico forma una sal doble de cal y de amoniaco cuya mayor parte se precipita, y la restante queda disuelta.

El ácido mecónico ha sido preconizado contra la solitaria.

3114. Meconatos. La historia de los meconatos es muy oscura á causa de los diferentes ácidos que se han confundido en uno solo.

Estas sales pueden estar en el estado neutro, en el de sales ácidas y en el de subsales. Los meconatos ácidos retienen con mucha fuerza la base con que estan combinados, y los ácidos poderosos no la separan sino con mucha dificultad.

Uno de los caracteres mas marcados del ácido mecónico y de los meconatos, es el formar con el peróxido de hierro una sal de un hermoso rojo estremadamente intenso. La accion del calor del ácido sulfuroso ó del protóxido de estaño destruyen este color; por la oxidacion producida por el aire, y con mayor prontitud por el ácido nítrico le hace volver aparecer.

Los meconatos de potasa y de amoniaco pierden su solubilidad por un esceso de ácido; pero los meconatos de barita, de estronciana, de cal, de óxido de plomo, etc. son poco solubles en el agua cuando son neutros, y se hacen notablemente solubles por un esceso de ácido. Los meconatos son generalmente insolubles en el alcohol, y al meconato de sosa se le puede preparar precipitándole de una fusion alcohólica de opio, por el acetato de sosa disuelto en el alcohol; tambien se le puede obtener haciendo digerir el meconato de barita con el sulfato de sosa en disolucion.

Meconato de plomo. Esta sal es anhidra y sensiblemente insoluble en el agua; el hidrógeno sulfurado obra sobre el meconato de plomo que se halla suspendido en el agua y deja al ácido en libertad.

Meconato de plata. Cuando se vierte en una disolucion de ácido mecónico nitrato de plata y se añade un poco mas de ácido nítrico que el que se necesita para disolver el precipitado de meconato de plata, basta calentar un poco la mezcla para convertirle en cianuro de plata. El licor que al principio es claro, ofrece una viva reaccion sin desprendimiento de ácido nitroso, y se llena de copos espesos de cianuro. El

licor que sobrenada retiene oxalato de plata, que se puede precipitar por una adicion moderada de amoniaco. M. Liebig á quien es debida esta curiosa observacion, hace ver que un esceso de ácido nítrico produciria mucho oxalato y nada de cianuro.

Acido metameconico.

3115. Este ácido es menos soluble que el ácido mecónico. Sus cristales son duros y granujientos, y no se disuelven sino en lo menos 16 veces su peso de agua. El ácido hidroclórico no le altera ; el ácido sulfúrico no le destruye sino despues de una ebullicion prolongada; el ácido nítrico le convierte en ácido oxálico.

El ácido metamecónico produce por la destilacion ácido piromecónico.

Enrojece fuertemente, como el ácido meconico á las sales de peróxido de hierro; forma con la potasa y el amoniaco unas sales neutras poco solubles en el agua; pero por medio de un esceso de ácido, adquieren mas solubilidad.

Para preparar el ácido metamecónico, es necesario descomponer á la temperatura de la ebullicion el meconato de potasa ó de cal por el ácido hidroclórico. De esta manera se le obtiene mucho menos manchado de materia colorante, que cuando se descompone en el agua el ácido mecónico libre. Para decolorarle se emplea el carbon animal purificado.

El ácido metamecónico es anhidro, y contiene segun M. Liebig.

24 at. carbono.	917,24	46,62
8 at. hidrógeno.	49,86	2,53
10 at. oxígeno.	1000,00	50,85
	1967,11	100,00

Este ácido se forma por la tanto, segun una reaccion muy sencilla, porque si se resta de:

1 at. ácido mecónico.	$C^{14} H^{4} O^{7}$
1 at. ácido carbónico.	$C^{2} \quad O^{2}$

quedará medio at. de ácido metamecónico. $C^{12} H^{4} O^{5}$

Por lo demas este ácido apenas se ha examinado en sus relaciones con las bases.

Acido piromeconico.

3116. El ácido piromecónico se funde entre 120 y 125°, y corre entonces como el aceite. Es enteramente volatil á una temperatura suave ; es soluble en el agua, y mas todavia en el alcohol. Se conduce con los ácidos hidroclórico, sulfúrico, y nítrico, como el ácido paramecónico.

El ácido piromecónico divide con el ácido mecónico, el ácido para-mecónico y aun con el ácido que se destila en los últimos momentos de la descomposicion por el fuego, del ácido mecónico, la propiedad de colorar en rojo á las sales de peróxido de hierro. Los piromeconatos son generalmente solubles en el agua.

Los ácidos mecónico y para-mecónico producen cerca de 1/5 de su peso de ácido piromecónico. Este ácido se purifica comprimiéndole con fuerza durante cierto tiempo, entre papel sin cola, y dejándole cristalizar despues de haberle disuelto en el agua.

El trabajo de M. Robiquet ha enseñado á distinguir los ácidos mecónico, para-mecónico y piro-melónico que antes estaban confundidos por los químicos; resultando de este error, que se creia muchas veces estraer el ácido mecónico propiamente dicho, sometiendo á la destilacion las materias que le contienen, y lo que se obtenia verdaderamente era el ácido piro-mecónico, cuyas propiedades son bien diferentes.

El ácido piro-mecónico hidratado parece formado de:

C^{20}	765,2	54,07
H^{8}	50,0	5,53
O_{6}	600,0	42,40
	1415,2	100,00

El ácido hidratado contendrá por su parte

C	765,2	58,7
H^{6}	37,5	2,9
O_{5}	500,0	38,4
	1302,7	100,0

Este ácido forma con el óxido de plomo una sal neutra insoluble y anhidra que contiene:

1 at. ácido piromecónico.	1302,7	48,3
1 at. protóxido de plomo.	1395,0	51,7
	2697,7	100,0

La produccion del ácido piromecónico entra en las reglas ya establecidas sobre este punto, se representa en efecto por las fórmulas siguientes:

1 at. $C^{14} H^{4} O^{7}$ ácido mecónico.
menos C^{4} O^{4} ácido carbónico.

1/2 átomo $C^{10} H^{4} O^{3}$ ácido piromecónico.

Si se quiere hacer derivar al ácido peromecónico del ácido metamecónico, será enteramente lo mismo, porque se tendrá:

1 at. $C^{24} H^{8} O^{10}$ ácido metamecónico.
menos C^{4} O^{4} ácido carbónico.

1 átomo $C^{20} H^{8} O^{6}$ ácido piromecónico.

Observamos por último, que el ácido piromecónico hidratado parece ser isomérico con el ácido pirocítrico seco, y con el ácido piromúcico hidratado.

Acido tannico ó tannino.

Deyeus, *Diar. de fis.*, tom. XLII, pag. 401.
Sequin, *An. de quím.*, tom. XX, pag. 15.
Proust, *An. de quím.*, tom. XXV, pag. 225.
Bauquelin, *An. de quím.*, tom. XXV, pag. 35, tomo XLVI, pag. 321.
H. Davy. *Filosofical transaciones*, 1803.
Trommsdorf, *An. de quím.*, tom. LV, pag. 191.
Chevreul, *Enciclopedia metódica*, tom. VI, pag. 230.
Bouillon Lagrange, *An. de quim.*, tom. LVI, pag. 172.
Cadet, *Diar. de fis.*, tom. III, pag. 101.
Berzelius, *An. de quím.*, tom. XCIV, pag. 318, *y An. de quím. y de fis.*, tom. XXXVII, pag. 385.
Pelletier y labenton, *An. de quím. y de fis.*, tom. XV, pag. 337.
Laubert, *Diario de farm.*, tom, IV, pag. 65.
Pelouce, *An. quim. y de fis.*, tom. LIV, pag. 337.

3117. Bajo el nombre de ácido tannico, ó de tannino, se distingue una sustancia que juega un papel esencial en las operaciones del curtido; esta sustancia es la que se combina con la piel y la hace incorruptible. El tannino es tambien el que, uniéndose al peróxido de hierro, produce un color negro y forma la base de la tinta y de las tinturas en negro. Las sustancias tanninas han sido el objeto de un gran número de investigaciones emprendidas por los químicos de una habilidad acreditada, sin que por esto se haya llegado á estraer el tannino bastante puro para que pueda tomar la forma cristalina.

El carácter que se considera como esencial en el tannino, es la propiedad que posee de precipitar á la gelatina de su disolucion, formando con esta materia un compuesto insoluble; pero como este precipitado puede arrastrar á los cuerpos estraños, y la gelatina se precipita por sustancias evidentemente distintas, no puede servir este carácter para definir el tannino puro.

Como el tannino no cristaliza, cuesta un trabajo considerable el asilar el ácido tannico y mucho mas cuando este ácido se combina facilmente con los compuestos básicos, y con los compuestos ácidos. Esta dificultad esplica claramente el por qué se han presentado como muy distintas muchas variedades de tanninos naturales, aunque sea bastante verosímil que solo deben á un principio único las propiedades que los caracterizan.

Aplicando el nombre de tannino á todas las sustancias susceptibles de precipitar la gelatina y de producir con las sales de peróxido de hierro un precipitado verde ó azul que tira á negro, es necesasio distinguir dos clases de tannino entre los que hallamos formados en las plantas. La una precipita en azul que tira mas ó menos á púrpura, á las sales de peróxido de hierro, mientras que las mismas sales forman con la otra especie un precipitado verdoso. En la primera de estas dos clases se coloca al tannino de la corteza de encina y el de la nuez de agalla; y en la otra el de la quina, el del cachunde, el de la goma quino, y el de las cortezas de pino y del abeto. Esta distincion, fundada sobre el color del tannato de peróxido de hierro, deja algo todavia que desear, porque el mismo tannino puede precipitar las sales de peróxido de hierro en verde, bajo una influencia alcalina, y precipitarlas en azul ó en violado por la influencia de los ácidos.

Entre los tanninos que hacen parte de las plantas existen unas sustancias de aspecto carbonoso, observadas desde luego por M. Hatchett y estudiadas despues por M. Chevreul, que se obtienen tratando por el ácido nítrico ó por el ácido sulfúrico ciertos productos de origen orgánico, que precipitan tambien la disolucion de la cola animal; á estos se los llama tanninos artificiales; pero seria un error en el estado presente de la química orgánica, el confundir semejantes productos con los tanninos naturales.

El tannino se encuentra en un gran número de plantas y en diversos órganos, pero principalmente en la corteza de los árboles.

En 100 partes de las materias siguientes, se encuentran segun H. Davy las cantidades de estracto ó de tannino espresadas en esta tabla.

	Estracto.		Tannino.
Nuez de agallas.	37,5	á	27,4
Corteza de encina entera.	12,7		6,8
Corteza castaña de Indias entera.	11,0		4,3
Corteza de olmo entera. . . .			2,7
Corteza de sauce ordinario. . .			2,2
Corteza inferior blanca de encina vieja.	22,5		15,0
— de encina joven.	23,1		16,0
— de castaño de Indias. . . .	18,5		15,2
Corteza interior coloreada de las encinas.	10,0		4,0
Zumaque de Sicilia.	34,3		16,2
Zumaque de Málaga.	32,5		10,4
Té tronco.	32,5		10,0

Té verde.	8,5
Cachunde de Bombay. . . .	54,3
Cachunde de Bengala. . . .	48,1

3118. No habiendo podido obtener al ácido tannino en un estado que permite considerarle como absolutamente puro vamos á dar los diversos procedimientos que se han imaginado para su preparacion, y que pueden ponerse en práctica para llegar al mejor resultado. El ácido tannico mas puro que se sabe preparar, se obtiene por los procedimientos siguientes.

Se filtra al través de un lienzo ordinario una infusion caliente y concentrada de nuez de agalla, y se esprime bien la masa que resulta. El licor que pasa por el lienzo es turbio, y no se podria clarificar por la filtracion. A este líquido se le mezcla con una pequeña cantidad de ácido sulfúrico dilatado, y se remueve bien la mezcla. Inmediatamente se forma un ligero precipitado que arrastra á las sustancias que enturbian el licor, de suerte que es fácil en este caso, clarificarle por medio del filtro. Se añade al líquido con precaucion, una disolucion de carbonato de potasa hasta que no se produzca ningun precipitado. Este precipitado consiste en tannato de potasa, que se recoge sobre un filtro, y que se lava con agua tan fria cuanto sea posible. En seguida se le disuelve en el ácido acético dilatado é hirviendo, y se abandona el licor al enfriamiento: por este medio se produce un depósito pardo que contiene ácido acético. A la disolucion filtrada se la trata por el subacetato de plomo y se lava el precipitado que se forma, diluyéndole en el agua cuando todavia se encuentra húmeda, y despues se le descompone por una corriente de hidrógeno sulfurado. Al líquido que se obtiene se le evapora

en el vacio y encima de un vaso que contenga carbonato de potasa. El tannino queda sobre el vaso en forma de escamas gomosas, de un amarillo claro, trasparentes y resquebrajadas. En este estado se encuentra tadavia manchado por un poco de ácido agálico y de materia morena. Tratándole sucesivamente, despues de haberle reducido á polvo por pequeñas cantidades de eter sedisuelve el ácido agálico. El residuo puesto en contacto con la cantidad de eter sulfúrico necesaria se disuelve casi enteramente, y deja una combinacion insoluble de tannino y de materia morena. La disolucion solo debe contener ácido tannico: este es incoloro.

Tambien se puede estraer el tannino de la nuez de agalla por el procedimiento siguiente. Se prepara una infusion de nuez de agallas; se la filtra, y se vierte amoniaco sobre ella hasta que solo quede ligeramente ácida; á esta disolucion se añade cloruro de bario disuelto hasta que ya no se forme precipitado. Del licor en que se ha formado el agalato de barita se llena un frasco, se tapa bien y se le deja depositar. Despues se decanta el líquido, se filtra el depósito y se le lava con agua fria. El aire le da un color un poco agrisado; pero el âcido acético disolviendo el tannato de barita, deja sin disolver á la materia gris verde que se ha formado á espensas de una pequeña cantidad de ácido tannico destruido por el aire. La disolucion se trata por el subacetato de plomo y el precipitado se descompone por el hidrógeno sulfurado.

Para obtener el tannino de la quina se pone á digerir esta corteza quebrantada con el agua acidulada. El ácido entra en combinacion con las bases vejetales que se encuentran en la corteza, y el tannino puesto en libertad se disuelve. Tratando el licor por el carbonato de potasa ó por la magnesia hidratada, se obtiene un precipitado de tannato de estas bases. Este

precipitado se lava y sobre él se vierte ácido acético que deja sin disolver á una materia rojiza; se filtra la disolucion, se la mezcla con el subacetato de plomo que precipita un tannato de plomo que se trata por el hidrógeno sulfurado para poner en libertad al ácido tannico. Se evapora la disolucion concentrada del tannino, al abrigo del contacto del aire, y queda algo manchado por un poco de materia colorante, de la cual se le purga redisolviéndole en una pequeña cantidad de agua.

El tannino puede estraerse del cachunde precipitándole de la disolucion acuosa de este estracto, por una cantidad conveniente de ácido sulfúrico concentrado, con el cual se combina. Se lava este compuesto con ácido sulfúrico dilatado, en seguida se le disuelve en el agua, y se satura el ácido sulfúrico por medio del carbonato de plomo.

Para estraer el tannino de la goma quino, se le precipita de su disolucion en el agua en el estado de combinacion con el ácido sulfúrico. El precipitado obtenido se lava con un poco de agua fria, y se le disuelve en el agua hirviendo; se filtra el licor despues de frio, y despues se satura el ácido sulfúrico añadiendo poco á poco agua de barita hasta que la disolucion filtrada no se enturbie con el cloruro ácido de vario. Despues solo resta evaporar el licor calcario en el vacio.

La corteza interior del pino y del abeto suministran una infusion, que cuando está fresca forma con las sales de peróxido de hierro un precipipitado azul negro y un licor de un verde subido. Tratando por el acetato de plomo esta infusion, produce un precipitado de tannato de plomo cuyo ácido colora en verde las sales de peróxido de hierro.

Hemos debido dar á conocer estos diversos procedimientos dados ó modificados por M. Berzelius, por el partido que

se puede sacar de ellos en los estudios analíticos. Pero con respecto á la preparacion del tannino, es necesario recurrir al procedimiento de M. Pelouce, entrevisto ya por M. Laubert hace algunos años. Este procedimiento está fundado sobre el tratamiento directo de la nuez de agallas por el eter.

M. Laubert pone por ejemplo, dos onzas de nuez de agallas en infusion en cuatro onzas de eter durante veinte y cuatro horas. Filtrado y evaporado hasta sequedad el producto, le dió por la evaporacion tannino que contenia un poco de ácido agálico. Volviendo á tratar la misma nuez de agallas por el eter, obtenia el tannino mas puro.

3119. M. Pelouce emplea el aparato que los Sres. Bobiquet y Boutron han aplicado á la preparacion de la amigdalina. Este consiste en una alargadera larga y estrecha que reposa sobre una garrafa ordinaria, y terminada en su parte superior por un tapon de cristal.

Se introduce desde luego una mecha de coton en el cuello de la alargardera y encima la nuez de agallas reducida á polvo fino. Este polvo se comprime ligeramente, y cuando su volúmen es igual á la mitad de la capacidad de la alargadera se concluye de llenar esta con eter sulfúrico del comercio, se tapa imperfectamente el aparato y se la abandona asimismo.

Al dia siguiente se encuentran en la garrafa dos capas bien distinta del líquido; una muy ligera y fluida que ocupa la parte superior, y la otra mucho mas densa de un color ligeramente de ambar y del aspecto del jarabe, que queda en el fondo del vaso. No se deja de apurar el polvo de nuez de agallas, hasta que hay una seguridad de que el volúmen de este último líquido no aumenta sensiblemente. Entonces se vierten los dos lienzos en un embudo teniendo su pico tapado

con el dedo. De esta manera se aguardan algunos instantes hasta que los dos líquidos se hayan separado por sus diferentes densidades y formado dos capas distintas: cuando esto se ha verificado se separa el dedo y se deja caer la mas pesada sobre una cápsula; la otra se pone separadamente para destilarla y estraer el eter que la constituye en su mayor parte. El líquido espeso se lava muchas veces con eter sulfúrico puro y en seguida se le conduce á una estufa ó bajo el recipiente de una máquina neumática. En estos dos casos se desprenden abundantes vapores de eter y un poco de vapor de agua; la materia aumenta considerablemente de volúmen, y deja un residuo esponjoso, no cristalino, muy brillante, incoloro algunas veces, pero con mayor frecuencia de una tinta ligeramente amarillenta.

Este es el tannino tan puro cuanto se ha podido obtener, cuya astringencia es estremada y sin ninguna mezcla de sabor amargo.

El líquido que sobrenada sobre el tannino que tiene el aspecto de jarabe, solo ha sido sometido á un pequeño número de ensayos; este líquido está principalmente formado de eter, de agua, de ácido agálico y de un poco de tannino, y contiene ademas unas materias indeterminadas.

De 100 partes de nuez de agalla, se obtienen 35 á 40 partes de tannino, por el procedimiento que acabamos de indicar. Diversos agentes que sirven para su estraccion por los otros procedimientos pueden hacerle sufrir una modificacion, mas ó menos grande, porque el tannino es uno de los cuerpos menos estables que se conocen. El aire solo bastaria para alterarle durante las manipulaciones algo prolongadas que exigen estos procedimientos. Por último, el tannino está acompañado en los vejetales de materias colorantes cuya

completa separacion es muy dificil y aun imposible, una vez que se haya verificado la disolucion.

El procedimiento de M. Pelouce no presenta ninguno de estos inconvenientes, porque no solamente no emplea ni ácidos, ni álcalis, sino que no opera tampoco sobre una disolucion de nuez de agalla.

Cuando se sustituye al eter acuoso, el eter anhidro y la nuez de agalla bien desecada, no se obtiene absolutamente tannino. Cuando por otra parte se agita el tannino seco con el eter destilado sobre el cloruro de calcio, se disuelve una pequeña cantidad, y todo lo restante se precipita en el estado pulverulento. Con el eter acuoso se obtiene al cabo de algunos instantes un líquido muy denso, enteramente semejante al de la capa que se forma en el fondo de la garrafa, en la preparacion del tannino.

Asi de todos los cuerpos que constituyen la nuez de agalla, el mas soluble en el agua y el que tiene mas afinidad con este líquido es el tannino.

Cuando se pone en contacto la nuez de agalla en polvo muy fino con el eter acuoso, se apodera el tannino del agua contenida en este eter, y forma con ella y con cierta cantidad de eter, un jarabe muy denso, que poco á poco va pasando de la alargadera á la garrafa, impulsado por las capas superiores de eter. Los licores apenas estan coloreados; pero si se vuelve á tratar el resíduo de la nuez de agalla por el agua destilada, se estrae un líquido de un color rojo pardo, que contiene en disolucion todas las materias colorantes de la nuez de agalla.

3120. El tannino es incoloro, tiene un sabor astringente en alto grado; no tiene olor; el agua le disuelve en cantidad muy considerable y la disolucion enrojece el azul del torna-

sol. Esta disolucion descompone á los carbonatos alcalinos, con efervescencia y forma con la mayor parte de las disoluciones metálicas unos precipitados que son unos verdaderos tannatos.

Las sales de hierro á su *minimum* de oxidacion no enturbian á esta disolucion; pero con las sales de hierro peroxidadas, forma un precipitado abundante, de un color azul subido.

El alcohol y el eter disuelven al tannino, pero en mucha menor cantidad que el agua, y tanto menor cuanto mas se aproxima al estado anhidro.

No ha sido posible obtener el tannino cristalizado, aun cuando para ello se han empleado un gran número de disolventes. El tannino arde sobre una lámina de platino, sin dejar en ella ninguna señal de resíduo.

Una disolucion concentrada de tannino, forma un abundante precipitado blanco, por los ácidos hidroclórico, nítrico, fosfórico y arsénico; pero los ácidos oxálico, tártrico, acético, cítrico, succínico y selenioso, no le precipitan. El gas ácido sulfuroso tampoco produce precipitado en esta disolucion.

Calentando el ácido nítrico con el tannino se descompone este con rapidez, produce muchos vapores rutilantes, y una cristalizacion abundante de ácido oxálico.

Las sales de cusconina, de quinina, de brucina, de estricnina, de codcina, de narcotina y de morfina, forman con la disolucion de tannino unos precipitados blancos, poco solubles en el agua, pero muy solubles en el ácido acético.

La infusion de nuez de agalla que ha estado preparada mucho tiempo, no precipita á las sales de morfina, pero cuando su preparacion es reciente las precipita como el mis-

mo tannino perfectamente puras. Esto consiste sin duda en la presencia del ácido agálico que se forma con el tiempo en esta infusion. Una disolucion fria de este mismo ácido, disuelve facilmente al precipitado que se forma en las sales de morfina, ya sea por el tannino, ya por la infusion de nuez de agallas.

El tannino puesto en contacto con una disolucion de gelatina, estando esta en esceso produce un precipitado blanco soluble sobre todo en caliente, en el licor que sobrenada; pero por el contrario, cuando predomina el tannino, en vez de disolverse el precipitado cuando se le calienta, se reune bajo la forma de una membrana agrisada y muy elástica.

En ambos casos el líquido filtrado, colora fuertemente en azul las sales de hierro que se encuentran á su maximum de oxidacion.

La insolubilidad del compuesto de tannino y de gelatina, habia hecho imaginar que era un medio de asegurarse de la pureza del tannino, y de la ausencia ó de la presencia del ácido agálico en este principio inmediato: pero esta insolubilidad, sino en el agua, al menos en los diversos reactivos que puede tener en disolucion no es todavia suficiente como se puede ver. M. Pelouce se ha servido de otro medio que proporciona un exito completo y que consiste en dejar en contacto durante algunas horas el tannino que se quiere examinar con un pedazo de piel pelada por la cal, y tal que se puede introducir en los fosos con la corteza de roble en las operaciones del curtido; se agita de tiempo en tiempo, y despues se filtra. Cuando el tannino está puro queda absorvido en su totalidad por el pedazo de piel; el agua que le tenia en su disolucion no produce la mas leve señal de coloracion con las sales de hierro; no tiene sabor ni deja resíduo alguno por la

evaporacion. Si el tannino contiene la mas leve señal de ácido agálico, el licor colora muy sensiblemente las sales de hierro en azul.

La alúmina en jalea que se agita con una disolucion de tannino, le absorve rápidamente, y forma con él un compuesto insoluble, porque el licor filtrado no colora en azul las sales de hierro. El ácido agálico se conduce de la misma manera.

Sometiendo el tannino á la temperatura del aceite hirviendo, solo se forma agua, ácido carbónico puro y un residuo abundante de ácido metagálico, es decir, los mismos productos que se obtienen con el ácido agálico; pero no se puede evitar con el tannino la produccion de una cantidad muy notable de ácido metagálico, por cuidado que se ponga en mantener la temperatura estacionaria, y tan baja cuanto lo permita la reaccion.

Segun los antiguos esperimentos de M. Berzelius, y los mas recientes de M. Pelouce, el tannino mas puro está formado de:

36 at. carbono. . . .	1377,36	ó bien	51,40
16 at. hidrógeno. . .	100,00		3,51
12 at. oxígeno. . . .	1200,00		45,09
Acido tannico. . . .	2677,36		100,00

Los usos del tannino son de una grande importancia. Esta sustancia forma la base del arte del curtidor, para lo cual se le toma de la corteza de encina molida, del zumaque, y algunas veces de la corteza del pino y del abeto, para los diferentes curtidos inferiores en los paises septentrionales.

Para la tintura negra se emplean tanninos de origen diverso. El tannino entra esencialmente en la preparacion de la tinta ordinaria.

3121. El tannino es un medicamento estíptico y muy fortificante, que se emplea no solamente para el uso interno, sino tambien esteriormente en virtud de su propiedad astringente. Hace parte de un gran número de medicamentos, á cuya eficacia contribuye. Algunos médicos imaginan que contribuye en alguna parte á las virtudes de la corteza de la quina.

Hace algunos años que se ha hecho una aplicacion del tannino al remedio de una enfermedad, á que estan sujetos los vinos blancos naturales ó espumosos. Esta enfermedad es causada por una sustancia que se ha llamado glaidiadina, y que proviene del gluten ó de alguna materia análoga que existe en la uva. Esta materia escita en el azucar una fermentacion que se llama biscosa, y le cambia en un cuerpo biscoso ó pegajoso. El azucar modificada de esta manera espesa los licores que la tienen en disolucion, y los hace del aspecto del aceite; cuando los vinos estan en este caso, se dice que son grasos, espesos y filamentosos. Algunas veces el ácido carbónnico que se forma en el seno del líquido cargado de glaidiadina, la separa del disolvente y permanece en suspension: este vino es entonces lechoso y pesado.

El tannino forma con la glaidiadina una combinacion insoluble, que no esperimenta dificultad en depositarse; su adicion impide ó detiene la fermentacion biscosa, y corrige los vinos que se han torcido. El tannino de M. Pelouce conviene muy bien para este uso. De 10 ó 20 granos de este tannino por botella, son siempre suficientes para volver á los vinos grasos ó pesados su aspecto natural.

Cuando se teme que estas propiedades se manifiesten en

los vinos, lo mejor que hay que practicar para prevenirles es añadir á las uvas unas sustancias que contengan al tannino, como, por ejemplo, algunas onzas de nuez de agalla. Los vinos tintos no necesitan de estas precauciones con respecto á esta enfermedad.

3122. Tannatos. El ácido tánnico estraido de la nuez de agalla, forma unas sales que no poseen en general sino una débil solubilidad, y entre las cuales hay muchas que son completamente insolubles en el agua. Estas no tienen color cuando su base es un óxido blanco, y estan coloreadas de diversos modos cuando su base es un óxido coloreado. Muchas veces se emplea como reactivo el tannino puro, y aun la infusion de nuez de agalla. Las disoluciones salinas que se ensayan por este reactivo no deben ser ácidas, porque un esceso de ácido puede impedir la formacion del precipitado ó cambiar su matiz, que, tratando de las sales de hierro ó de titano, es verdaderamente característico, y permite el reconocer á estos metales inmediatamente. Cuando la sal que se ensaya contiene un ácido mineral, es mas dificil obtener el precipitado que si se emplea un acetato ó una sal que contenga á un ácido orgánico. Por estas causas el empleo del ácido tánnico ó de la infusion de nuez de agalla es limitado como reactivo. El color del precipitado, en las circunstancias favorables, es tal cual lo indica la tabla siguiente:

Tabla del color de los precipitados formados en las disoluciones salinas por la infusion de nuez de agallas.

Sal de protóxido de manganeso.	no dá precipitado.
— de protóxido de hierro. . .	idem.
— de peróxido de hierro. . .	azul negro purpurado.

— de estaño.	amarillento.
— de zinc.	no dá precipitado.
— de cadmio.	idem.
— de niquel.	verde amarillento.
— de cobalto.	blanco amarillento.
— de cerio.	amarillento.
— de deutóxido de cobre. . .	gris.
— de titano.	sanguino.
— de teluro.	amarillo Isabela.
— de antimonio.	blanco.
— de cromo.	pardo.
— de tántalo.	naranjado.
— de molibdeno.	pardo.
— de plomo.	blanco.
— de urano.	rojo pardo.
— de bismuto.	naranjado.
— de plata.	amarillo sucio.
— de platino.	verde subido.
— de oro.	pardo.
— de osario.	púrpura azulada.

Cuando el ácido tánnico está saturado por una base, es necesaria la adicion de un ácido, para hacerle susceptible de precipitar la gelatina.

Tannato de potasa. El tannino puro forma con la potasa una combinacion poco soluble en el agua, y apenas soluble en el alcohol. Esta se precipita cuando se mezclan unas disoluciones poco dilatadas de tannino y de hidrato, de carbonato ó de bicarbonato de potasa. Esta sal se presenta en el estado de hidrato, bajo al forma de una masa blanca gelatinosa. Cuando está seca tiene un aspecto terroso; su sabor

es puramente astringente, y no ejerce reaccion alcalina sobre los colores vejetales. Existe una de estas sales con esceso de álcali, pero ninguna con esceso de ácido.

El tannino de la quina combinado con la potasa, forma una sal que se destruye con mayor rapidez todavia que el tannino libre, absorviendo al oxígeno y coloreándose en rojo. El tannino, preparado por medio del carbon ó del kino, no se precipita, en el estado de tannato de potasa, por el carbonato de esta base.

Tannato de sosa. Esta sal, en el estado neutro, es mas soluble que la de potasa, y la sal básica es mas soluble todavia que la sal neutra. El tannato de sosa básico reacciona débilmente, á la manera de los álcalis, y forma por la evaporacion espontánea de su disolucion, unas láminas amarillas cristalinas.

Tannato de barita. Esta sal en el estado neutro es muy poco soluble en el agua, y sobre todo en el agua fria. Su disolucion se verifica mejor en el ácido acético ó en un esceso de ácido tannico.

La estronciana se conduce con el ácido tannico como la barita.

Tannato de cal. La subsal es insoluble ; la sal neutra se disuelve en una cantidad de agua algo crecida, y aun en el alcohol debilitado.

Tannato de plomo. Esta sal se obtiene pura , vertiendo el nitrato ó el acetato de plomo en una disolucion de tannino, que se tiene cuidado de dejar en esceso. Suponiendo , lo que es muy verosimil, que el precipitado blanco que se forma sea una sal neutra, su análisis conduce á la fórmula establecida anteriormente para la composicion del tannino, este contiene $Pb. O, C^{36} H^{16} O^{12}$.

Tannato de peróxido de hierro. La fórmula de esta sal está representada por $F^2 O^3 (C^{36} H^{16} O^{12})^3$.

Esta composicion es notable, porque hace ver que el tannino se conduce como los ácidos mejor definidos, y se combina con los diversos óxidos, siguiendo las mismas leyes de saturacion.

El pertannato de hierro es el que constituye, hablando con propiedad, la base de la tinta, porque aun cuando solo exista una pequeña cantidad de ácido agálico en las infusiones recientes de nuez de agalla, el agalato de hierro se descompone rápidamente por la ebullicion.

Tannato de antimonio. El tannato de protóxido de antimonio que se obtiene precipitando el emético, se presenta bajo la forma de un precipitado blanco, gelatinoso, de una grande insolubilidad; está formado como el tannato de hierro, y se representa por la fórmula $Sb^2 O^3 (C^{36} H^{16} O^{12})^3$.

Acido agalico.

Scheele, *Opúculos*, tom. II, pag. 224.
Deyeux, *Diar. de fis.*, tom. XLII, pag. 401.
Richter, *An. de quim.*, tom. XLIX, pag. 58.
Trommsdorf, *An. de quim.*, tom. LV, pag. 191.
Bonillon-Lagrange, *An. de quim.*, tom. LX, pag. 156.
Berzelius, *An. de quim. y de fis.*, tom. XCIV, pag. 303.
Braconnot, *An. de quím. y de fis.*, tom. IX, pag. 181.
Chevreul, *Enciclopedia metódica*, tom. VI, pag. 230.
Pelouce, *An. de quim. y de fis.*, tom. LIV, pag. 337.

3123. El ácido agálico se encuentra con el tannino en la mayor parte de las cortezas, de los estractos astringentes,

y particularmente en la nuez de agalla; pero aun cuando muchas veces se haya querido sostener lo contrario, es muy cierto que estos vejetales solo contienen algunas señales de esta sustancia. Por el contrario, se obtiene una gran cantidad de las nueces de agalla molidas ó de su infusion, cuando se ha dejado el tannino modificarse en ellas por la accion lenta del aire ó del agua. Por este medio puede estraerse de la nuez de agalla 1/5 de su peso de ácido agálico cristalizado.

Para obtener con facilidad el ácido agálico, se abandonan durante un mes á una temperatura de 20 á 25 grados, las nueces de agallas reducidas á polvo, y manteniéndolas constantemente humedecidas. El polvo se hincha y se cubre de moho. El líquido que le ha mojado se esprime bien, y contiene mucha materia colorante morena, teniendo en disolucion muy poca cantidad de ácido agálico. Este último se disuelve en seguida, haciendo hervir el residuo en agua, y los cristales que produce el licor esprimido, filtrado y frio, solo tienen necesidad de purificarse por el carbon animal. Para esto basta hacerlos hervir con 8 veces su peso de agua, y de 1/5 á 1/6 de carbon amimal, para obtener una disolucion que suministre ácido agálico en cristales incoloros.

El ácido agálico ha sido analizado por M. Pelouce, y ha encontrado en él:

14 at. carbono.	= 535,64	49,89	100,0
6 at. hidrógeno. . .	= 37,50	3,49	
5 at. oxígeno. . . .	= 500,00	46,62	
1 at. ácido agálico seco.	= 1073,14	90,55	100,0
2 at agua.	= 112,50	9,45	
1 at. ác. agálico cristalizado.	= 1185,64		

Antes de esponer las propiedades del ácido agálico, será útil decir algunas palabras sobre la teoría de su preparacion. Hé aquí como la concibe M. Pelouce.

Cuando se abandona al aire una disolucion acuosa muy dilatada de tannino, pierde un poco de su trasparencia y deja precipitar una materia cristalina ligeramente coloreada en gris, cuyo ácido agálico constituye la mayor parte de su totalidad. Para obtener este en un estado de pureza perfecto, basta tratar la disolucion hirviendo por un poco de carbon animal.

Si el esperimento se hace en un tubo de vidrio graduado, y con el contacto del gas oxígeno, este gas quedará absorvido lentamente y reemplazado por un volúmen igual de ácido carbónico. Al cabo de algunas semanas se advierte que el licor se encuentra atravesado por numerosas agujas cristalinas é incoloras de ácido agálico.

No sucede lo mismo cuando el oxígeno no ha penetrado en la disolucion; entonces esta puede conservarse indefinidamente sin la menor alteracion: por lo tanto es claro que el oxígeno interviene en la produccion del ácido agálico.

Por otra parte, se sabe que la nuez de agallas cede al agua unos 50 centésimos de materias solubles, en los cuales hay cerca de 40 de tannino, y segun Richter tres y medio de ácido agálico solamente. Sin embargo, la nuez de agallas puede suministrar facilmente la quinta parte de su peso, de este último ácido, cuando se abandona su disolucion á una descomposicion espontánea. Es necesario, pues, que la mayor parte del ácido agálico que se estrae de la nuez de agalla, no preexista en ella; debe provenir del tannino, que se trasforma en ácido agálico bajo la influencia del aire y del agua.

El ácido agálico cristalizado contiene 2 at. de agua, que los pierde á la temperatura de 120°, efloresciéndose al mismo tiempo.

El ácido agálico puro bien privado del tannino no enturbia la disolucion de gelatina. Cristaliza en agujas largas del aspecto de la seda, de un sabor ligeramente acidulado y estíptico, que exigen, segun M. Braconnot, 100 partes de agua fria para disolverse. Este ácido es mas soluble en el alcohol; el eter le disuelve tambien, pero en menor cantidad.

En la disolucion de persulfato de hierro forma un precipitado de un azul subido, mucho mas soluble que el tannato de peróxido de hierro. Este precipitado se disuelve lentamente en frio en el mismo licor en que se ha formado. Este se decolora casi completamente al cabo de algunos dias; el ácido sulfúrico vuelve á tomar poco á poco la mayor parte del óxido de hierro al ácido agálico, y este último cristaliza en el licor, que ha pasado al *minimum* por la destruccion de cierta cantidad de ácido agálico. El mismo efecto se produce en algunos minutos cuando se hace hervir el licor; y en este caso se desprende ácido carbónico. El tannino manifiesta tambien una reaccion semejante.

El ácido agálico no enturbia las disoluciones de las sales que tienen base de álcalis vejetales.

El ácido agálico forma con las aguas de barita, de estronciana y de cal, unos precipitados blancos que se redisuelven en un esceso de ácido, y cristalizan en agujas prismáticas, lustrosas, inalterables al aire. Estas sales toman, como lo observa M. Chevreul, unos colores muy variados, desde el verde hasta el rojo subido, y se destruyen cuando se las espone á la influencia simultánea del aire y de un esceso de base mas ó menos grande.

La potasa, la sosa y el amoniaco forman con el ácido agálico unas sales muy solubles y perfectamente incoloras, mientras se las conserva al abrigo del contacto del oxígeno; pero que toman un color pardo muy subido cuando se hace intervenir á este gas, del cual queda absorvida una cantidad muy notable.

Vertiendo en una disolucion de ácido agálico acetato y nitrato de plomo, producen en ella un precipitado blanco cuyo color no es alterado por el aire.

El ácido agálico disuelto en el agua y abandonado á sí mismo en vasos abiertos, se descompone. En este caso produce un enmohecimiento y una materia negra, que M. Doebereiner considera como ulmina. Esta alteracion no se verifica en vasos herméticamente cerrados.

La accion del calor sobre el ácido agálico es estremadamente notable, no solamente por la naturaleza de los productos, sino tambien por los resultados, enteramente diferentes, que presentan una variacion de algunos grados. Esta observacion importante es debida á M. Pelouce.

Cuando se introduce ácido agálico seco en una retorta de vidrio, cuyo cuello está muy inclinado é introducido en un baño de aceite, el termómetro que se mantiene en el baño apenas marca 210 á 215°, y se manifiesta un desprendimiento abundante de ácido carbónico perfectamente puro, y al mismo tiempo la cúpula de la retorta se cubre de láminas cristalinas de una blancura brillante. No se forma ninguna señal de agua ni de materias empirreumáticas, ni en la retorta queda residuo alguno.

Si en vez de elevar la temperatura de la retorta á 215° se eleva con la mayor rapidez posible á 240 ó 250°, ó mas bien si se le hace hervir al aceite, se forma tambien ácido car-

bónico puro; pero en vez de cristales sublimados se advertirá que aparece cierta cantidad de agua, que corre á lo largo de las paredes de la retorta, y se hallará en el fondo de este vaso una masa considerable de una materia negra, brillante, insoluble, sin sabor, que se tendria á primera vista por verdadero carbon ; pero este es un verdadero ácido, que M. Pelouze designa bajo el nombre de ácido metagálico.

La materia blanca, sublimada á 125°, es el ácido piroagálico puro, cuya fórmula está representada por $C^{12} H^{6} O^{3}$.

La relacion de los elementos del ácido metagálico está espresada por $C^{12} H^{4} O^{2}$.

Así, en un caso, cuando se calienta el ácido agálico á 230°, se trasforma enteramente en ácido carbónico y en ácido piroagálico puros; y cuando se le somete en otro caso á la temperatura del aceite hirviendo, se le cambia en agua, en ácido carbónico y en ácido metagálico.

Estas tres formaciones estan representadas por las dos ecuaciones siguientes:

A 215°, $C^{14} H^{6} O^{5} = C^{2} O^{2} + C^{12} H^{6} O^{3}$.

A 250°, $C^{14} H^{6} O^{5} = C^{2} O^{2} + H^{2} O + C^{12} H^{4} O^{2}$.

ACIDO ELAGICO.

BRACONNOT, *An. de quím. y de fis.*, tom. IX, pag. 181.
CHEVREUL, *Enciclopedia metódica*, tom. VI, pag. 230.
PELOUCE, *An. de quim. y de fis.*, tom. LIV, pag. 337.

3124. M. Braconnot ha sacado este nombre de la palabra gale inversa, y le ha dado á una sustancia que se deposita al mismo tiempo que el ácido agálico cristalizado, de una

infusion de nuez de agallas espuesta largo tiempo al contacto del aire. Se la separa del ácido agálico por medio del agua hirviendo que disuelve á este. Tratando el residuo por un ligero esceso de potasa en disolucion muy dilatada, se disuelve el ácido elágico. Si se abandona el licor al contacto del aire, el ácido carbónico de la atmósfera separa una parte de la potasa al ácido elágico, y deja un elagato insoluble que se deposita en forma de lentejuelas nacaradas.

Despues de esto solo resta lavarle y tratarle por el ácido hidroclórico muy dilatado para estraer el ácido elágico. Este se precipita bajo la forma de un polvo de un color blanco un poco anteado; este polvo es insípido, casi insoluble, y apenas enrojece la tintura del tornasol. No es susceptible de descomponer los carbonatos alcalinos, aun á la temperatura de 100°. El ácido alágico produce sin embargo calor por su contacto con una disolucion de potasa, y satura muy bien esta base.

No forma sales solubles con un esceso de potasa ó sosa; y el amoniaco en esceso solo puede formar una sal insoluble.

Por la destilacion produce unos cristales aciculares, trasparentes y de un amarillo verdoso, que no han sido estudiados lo suficiente, aunque merecian muy bien llamar la atencion de los observadores. Estos cristales son insolubles en el agua, en el alcohol y el éter y se disuelven sin alteracion, en la potasa y en el ácido sulfúrico concentrados.

Calentando el ácido elágico en una bujia arde sin llama produciendo algunas chispas.

El ácido nítrico le destruye por el calor de la mano, y le disuelve en un líquido que pasa poco á poco al rojo de sangre.

Auxiliado por la ebullicion, concluye por hacerle pasar al estado de ácido oxálico.

El ácido elágico tendrá por fórmula segun M. Pelouce $C^{14} H^4 O^4$ en el estado seco. Admitiendo esta fórmula, contendrá el ácido cristalizado $C_{14} H_4 O_4 + H_2 O$. Este ácido no diferirá del ácido agálico sino en que contendrá un átomo de agua de menos. El ácido cristalizado pierde su agua á 120°. Hé aqui la composicion de este ácido:

C^{14}	535,64	00,0	100,0
H	25,00	00,0	
O_4	400,00	00,0	
1 at. ácido elágico seco.	960,64	00,0	100,0
	112,50	00,0	
1 at. ácido cristalizado.	1073,14		

Ácido piroagalico.

Deyenx, *Diar. de fis.*, tom. XLII, pag. 416.
Braconnot, *An. de quim. y de fis.*, tom. XLVI, pag. 206,
Pelouce, *An. de quim. y de fis.*, tom. LIV, pag. 337.

3125. Este ácido es como lo indica su nombre, el ácido que resulta de la accion del calor sobre el ácido agálico, y que los señores Braconnot y Pelouce han estudiado en estos últimos tiempos: la temperatura que se necesita para su produccion es la de 210 á 220°, porque cuando se pasa de este término y se llega por ejemplo hasta los 240 ó 250°, no se obtiene la menor señal de este ácido; entonces es reemplazado

por el ácido metagálico. Su preparacion exije por lo tanto muchas precauciones. Lo mejor es prepararlo en un baño de aceite en el cual se colocan una retorta de vidrio llena hasta la mitad de ácido agálico, y un termómetro que manifiesta sin cesar la temperatura del baño.

El descubrimiento del ácido piroagálico es debido á M. Deyeux que le obtuvo por la destilacion de la nuez de agalla. Esta produce mucho ácido carbónico, un aceite volatil, brea y una agua ácida. Filtrando el licor bien decantado, y esponiéndole á la evaporacion espontánea suministra abundantes cristales de ácido piroagálico.

El ácido piroagálico obtenido por sublimacion, se presenta en cristales laminosos, blancos y brillantes que no contienen agua. Su sabor es fresco y amargo ; enrojecen muy poco la tintura del tornasol. Dos partes y 1/4 de agua á 13° bastan para disolver una de ácido piroagálico. Este ácido es soluble en el alcohol y en el éter.

El ácido piroagálico en disolucion se coloca poco á poco esponiéndole al aire, y se destruye enteramente al cabo de algunos dias trasformándose en un polvo moreno enteramente análogo al ácido úlmico.

Cuando se calienta ligeramente el ácido sulfúrico con el ácido piroagálico no hay coloracion ni descomposicion; una temperatura mas elevada hace reaccionar á los dos ácidos; en este caso se desprenden ácido sulfuroso y la mezcla adquiere un color moreno.

El ácido piroagálico entra en fusion hácia los 115°, y en ebullicion hácia los 216°. Su vapor es incoloro y muy ligeramente picante.

A 250° ennegrece con fuerza, deja desprender agua y produce un residuo abundante de ácido metagálico.

La potasa, la sosa, y el amoniaco, forman con el ácido piroagálico unas sales muy solubles en el agua. El de potasa cristaliza en tablas romboidales de una gran blancura.

El ácido piroagálico no enturbia las aguas de barita y estronciana, y no se colora bajo la influencia de los óxidos solubles, sino cuando se hace intervenir la accion del óxigeno.

Vertiendo el persulfato de hierro, segun M. Braconnot, bien sea en caliente, bien en frio, sobre una disolucion de ácido piroagálico, este pasa instantáneamente á su mínimun de oxidacion y el licor toma una hermosa tinta rojo-parda, sin dejar depositar la mas leve señal de precipitado. Por esta reaccion no se forma ácido carbónico como se verifica con el tannino y el ácido agálico.

Si en vez de ácido libre se toma un piroagalato, ó peróxido de hierro hidratado, se obtiene un licor, y un precipitado de un color azul muy intenso.

El sulfato de protóxido de hierro, produce por el contrario, con el ácido piroagálico, un licor de un azul negruzco.

Fundiendo los cristales de ácido piroagálico no disminuyen de peso; los que provienen de la destilacion del tannino, ofrecen la misma composicion y las mismas propiedades que los que se obtienen sublimando el ácido agálico. Este ácido está formado de:

C^{12}	=	458,628	57,61
H^{6}	=	37,438	4,70
O^{3}	=	300,000	37,69
1 at. ácido piroagálico	=	796,066	100,00

Esta composicion verificada por M. Pelouce, es la misma

que M. Berzelius habia aplicado otras veces al ácido agálico propiamente dicho, porque se creia entonces que el ácido agálico se sublimaba sin alteracion.

Acido metagalico.

Pelouce *An. de quim. y de fis.*, tom. LIV, pag. 337.

3126. Este ácido se obtiene sometiendo el tannino ó el ácido agálico, á una temperatura de 250°. En el vaso destilatorio queda el ácido bajo la forma de una masa negra muy brillante, insípida y completamente insoluble en el agua. La potasa, la sosa, el amoniaco, y la glucina, le disuelven con facilidad. Vertiendo un ácido sobre el licor precipita unos copos negros, que tienen la misma composicion que el ácido que se obtiene por la via seca.

El metagalato de potasa, que se obtiene haciendo hervir una disolucion alcalina con un esceso de ácido metagálico en jalea tiene una accion neutra sobre los colores vejetales. Esta sal forma unos precipitados negros con las sales de plomo, de hierro, de cobre, de magnesia, de zinc, de plata, de cal, de barita, y de estronciana.

El ácido metagálico desprende con efervescencia al ácido carbónico de los carbonatos de potasa y de sosa; pero no tiene accion sobre el carbonato de barita ni sobre el agua de barita, sin duda en razon de su estremada insolubilidad y de la poca que tiene tambien el metagalato de barita.

Su composicion está representada por la fórmula siguiente:

C^{24} =	917,25	73,10		
H^{6} =	37,43	2,98	100,0	
O^{3} =	300,00	23,92		

1 at. ácido metagálico seco =	1254,68	400,00	100,0
$H^{2}O$ =	112,50	600,00	

1 at. ácido metagálico hidrógeno 1367,18

Acido quinico.

Vauquelin, *An. de quim.*, tom. LIX pag. 162.
Pelletier y Cabetyon, *An. de quim. y de fis.*, tom. XV, pag. 340.
Enrique, *Hijo y Plisson; Diar. de farm.* tom. XIII. pag. 268 y tom. XV, pag. 389.
Liebig, *An. de quim. y de fis.*, tom. LI, pag. 56.

3127. El ácido quínico reconocido por Hofmann y por Deschamps en la quina, en el estado de combinacion con la cal, fue estudiado por Vauquelin, y despues por un gran número de químicos. M. Berzelius cree haberle encontrado en el alburno del abeto, y considera que este ácido es uno de los principios del alburno de casi todas las especies de árboles.

Segun M. Liebig, el ácido quínico estará formado de:

30 at. carbono.	1156,56	46,23
24 at. hidrógeno.	149,75	5,98
12 at. oxígeno.	1200,00	47,79
	2506,31	100,00

Pero M. Baujo cuyos resultados adoctaremos, le asigna la composicion siguiente:

30 at. carbono. . . .	1125,00	50,0
20 at. hidrógeno. . .	125,00	5,6
10 at. oxígeno. . . .	1000,00	44,4
	2250,00	100,0

Los cristales de ácido quínico constituyen, segun este último observador, un hidrato que contiene: 4,7 de agua por 100, ó bien 2 at.

Su composicion elemental será pues:

30 at. carbono.	47,6
22 at. hidrógeno.	5,8
11 at. oxígeno.	46,6
	100,0

El ácido quínico forma unos cristales incoloros y trasparentes, que no se alteran por el contacto del aire seco. Su sabor no tiene nada de amargo; es muy ácido pero menos sin embargo que el ácido tártrico. Su densidad es de 1,637. Se disuelve en dos veces y media su peso de agua á 9°, y tambien es soluble en el alcohol. Sometido á la accion del fuego en vasos cerrados, se funde, se destruye y forma un ácido particular, al que se ha dado el nombre de ácido piroquínico. Este ácido esparce un olor de caramelo, análogo al que produce el ácido tártrico cuando se le calienta sobre las ascuas.

El ácido sulfúrico disuelve al ácido quínico cristalizado

tomando un color verde, y le carboniza por el auxilio del calor. Calentando el ácido quínico con una pequeña cantidad de ácido nítrico suministra una sustancia cristalina que se sublima y que se asemeja mucho al ácido piroquínico. Una cantidad mayor de ácido nítrico produce ácido oxálico.

El ácido quínico no forma ningun precipitado, en las disoluciones de los óxidos alcalinos ni en el acetato neutro de plomo; este ácido precipita al subacetato de plomo formando un subquinato de plomo.

El ácido quínico se estrae del quinato de cal, descomponiendo esta sal por el ácido oxálico ó por el ácido sulfúrico añadidos en cantidad conveniente. Algunas veces se emplea otro método, se mezclan reunidas unas disoluciones de quinato de cal y de subacetato de plomo, el precipitado de subquinato de plomo se recoge, lava y descompone por una corriente de hidrógeno sulfurado.

Cuando ya se ha dejado aislado al ácido quínico se evapora su disolucion á un calor suave, hasta que empiece á tomar la consistencia del jarabe. En seguida se le abandona al aire libre si hace calor, y en el caso contrario, se termina la evaporacion en la estufa. Es necesario evitar con el mayor cuidado el que la disolucion esperimente sacudimientos, si se quieren obtener cristales un poco voluminosos. El ácido quínico cristaliza dificilmente en su disolucion acuosa y con menos facilidad todavia en un licor alcohólico.

3128. Quinatos. En los quinatos neutros hay segun M. Vaup, diez partes de oxígeno en el ácido para una parte de oxígeno en el óxido. Estas sales son solubles en el agua, pero no se disuelven en el alcohol anhidro. Se descomponen al fuego de la misma manera que los tartratos.

No se conocen quinatos con esceso de ácido que gocen propiedades definidas; pero existen quinatos básicos.

Quinato de potasa. Cuando se evapora la disolucion de este, solo se obtiene una masa no cristalina y delicuescente.

Quinato de sosa. Esta sal cristaliza, por la evaporacion espontánea, y forma unos prismas exaedros, que no se alteran por la accion del aire, que son solubles en la mitad de su peso de agua, y que contienen 8 at. de agua segun M. Vaup.

Quinato de barita. Este se obtiene muy facilmente saturando el ácido quínico por el carbonato de barita. Segun M. Vaup contiene 12 at. de agua, no se eflorece por la accion del aire, y se disuelve abundantemente en el agua.

Quinato de estronciana. El quinato de estronciana parece isomorfo con el de cal, y contiene como él 12 at. de agua. Se disuelve en dos veces su peso de agua á 12° y en una cantidad mucho menor de agua hirviendo. Por la accion del aire se eflorece con prontitud y toma un aspecto nacarado: segun M. Vaup pierde en este caso 6 at. de agua.

Quinato de cal. Este cristaliza en láminas romboidales y trasparentes. Su sabor es nulo ó casi nulo. Se disuelve en 9 partes de agua á 16° y en el agua caliente es mucho mas soluble todavia. Esta sal contiene:

1 at. ácido quínico.	2506,3	ó bien	87.56	100
1 at. cal. . . .	356,0		22,44	
quinato de cal desecado.	2862,3		71,79	100
20 at. agua. . . .	1124,8		28,21	
quinato de cal cristalizado.	3987,1			

Esta sal no se eflorece al aire ni se deseca sino á la temperatura de 100 á 120°.

El quinato de cal abunda bastante en algunas especies de quinas.

Para estraerle se pone á macerar durante dos ó tres dias en una cantidad suficiente de agua la corteza de la quina rubia.

Por medio de una lechada de cal se precipita la quinina impura del líquido decantado y se la recoge. Se añade una nueva lechada de cal y se separa el segundo depósito que contiene materias colorantes, y que se desecha como inútil. Se evapora el líquido hasta la consistencia de jarabe espeso, despues de haber saturado el esceso de cal por el ácido sulfúrico, y se le hace cristalizar en un sitio fresco. Al cabo de algunos dias se muestra el quinato de cal en forma de masa cristalina; esta se diluye en una pequeña cantidad de agua, y se la comprime entre dos lienzos ó entre papeles sin cola. La sal que se obtiene se la redisuelve para hacerla hervir con el carbon animal, y hacerla cristalizar de nuevo.

La corteza de quina macerada en el agua retiene todavia á la quinina que separa por medio del agua acidulada.

El alburno de abeto tratado como la corteza de la quina suministra igualmente quinato de cal. Pero M. Berzelius solo ha encontrado un medio por 100, de esta sustancia.

El quinato de cal se puede obtener tambien evaporando la infusion hasta sequedad, y tratando el residuo por el alcohol que disuelve sensiblemente á esta sal. Es necesario purificarla todavia por reiteradas cristalizaciones.

Quinato de magnesia. Este es muy soluble, y se obtiene formando escrecencias cristalinas cuando se evapora su disolucion.

Quinato de cobre. El deutóxido de cobre puede formar dos combinaciones con el ácido quínico. Para obtener la sal neutra, es necesario hacerle cristalizar en una disolucion poco ácida. En seguida se le lava con un poco de agua fria y se le coloca debajo de una campana humedecida, sobre papel de estraza. El quinato de cobre es de un color azul pálido, contiene segun M. Vaup 10 at. de agua y pierde 2 al contacto del aire por la eflorescencia. Se disuelve en 3 veces su peso de agua fria, y se descompone en seguida precipitando una subsal: este fenómeno se acelera por la accion del calor.

El quinato básico se puede obtener, bien sea haciendo hervir la disolucion neutra, bien vertiendo un quinato en disolucion en el acetato de cobre. No se obtiene el mismo resultado con el sulfato ó con el nitrato de cobre. Este subquinato se presenta bajo la forma de cristales muy pequeños, brillantes de un hermoso verde; no se alteran por la accion del aire. El agua á 18 grados disuelve de 1/1150 á 1/1200 de esta sal: el agua hirviendo disuelve todavia mas y el esceso de sal cristaliza por el enfriamiento. Esta sal es segun los datos de M. Vaup, un quinato bivásico que retiene 16 at. de agua.

Quinatos de plomo. La sal neutra no cristaliza sino en un licor tan concentrado que forma una pasta hasta tal punto que cueste trabajo estraerla. Sus cristales que son aciculares pierden 4 at. de agua á un calor muy suave.

La subsal es insoluble en el agua y se obtiene por doble descomposicion, por medio del subacetato de plomo, que no se debe emplear en esceso : porque el subquinato es susceptible de disolverse en él. Esta sal pierde agua, aun estando espuesta al aire húmedo, y posee una tendencia estremada á

apoderarse del ácido carbónico. Parece que contiene 4 veces tanta base como el quinato neutro para la misma cantidad de ácido.

Quinato de deutóxido de mercurio. Este es incristalizable y produce por la evaporacion una masa amarilla rojiza, poco soluble, que parece ser la sal un poco alterada.

Quinato de plata. El quinato de plata desecado en el vacio en frio, ó por medio de un calor suave y al abrigo de la luz es anhidro. Esponiéndole al fuego se funde prontamente y despues se hincha; se desprenden abundantes vapores y queda un residuo de plata. Esta sal se ennegrece prontamente por la accion de la luz: sus cristales son mamelonados.

Acido piroquinico.

Pelletier y Cavertou, *An. de quim. y de fis.*, tom. XV, pag. 341.

Enrique y Plisson, *Diar. de farm.*, tom. XV, pag. 393.

3129. El ácido piroquínico se encuentra en parte disuelto en el licor acuoso que produce el ácido químico por la destilacion, y se deposita en parte en el estado cristalino sobre las paredes del aparato. Estos cristales se disuelven en el agua ácida; la disolucion se filtra y purifica por el carbon animal, y en seguida se la evapora. El ácido cristaliza por el enfriamiento, y sus cristales son aciculares y diverjentes.

Con la potasa, la sosa, la barita, la cal y el amoniaco, forma unas sales muy solubles. Los piroquinatos de plomo y de plata son por el contrario muy poco solubles, y las sales neutras de estos dos metales se precipitan débilmente por el ácido piroquínico. No enturbia la disolucion de antimonio; po-

see la notable propiedad de formar con las sales de hierro un producto de un hermoso verde muy soluble, y cuyo color se manifiesta en un licor que solo contenga algunas señales de estas sales.

Acido Mucico.

Scheele, *Opúsculos*, tom. II, pag. 111.
Trommsdorff, *An. de quim.*, tom. LXI, pag. 79.
Laugier, *Idem*, tom. LXII, pag. 81.
Prout, *Diar. de farm.*, tom. XIV, pag. 240.

5130. El ácido múcico se obtiene por la accion del ácido nítrico sobre un pequeño número de sustancias tales como la goma tragacanto, la goma de basora, la goma arábiga y el azucar de leche. Su nombre recuerda el mucílago ó mucus que se confundia con la goma, pero los mucílagos no producen absolutamente ácido múcico. Tambien se la ha llamado ácido sachláctico, á causa de su facil produccion por medio del azucar de leche. El descubrimiento de este ácido se debe tambien á Schéele.

Hé aquí la marcha que se debe seguir para la preparacion del ácido múcico.

Se coloca una parte de azucar de leche pulverizado y 4 á 5 partes de ácido nítrico dilatado en la mitad de su peso de agua en una retorta tubulada, cuyo tercio de su capacidad lo menos debe permanecer vacio. A su cuello se adapta un recipiente tubulado para recibir la porcion de ácido que destila sin alterarse, y se calienta moderadamente. Al momento se produce un abundante desprendimiento de gas nitroso y carbónico; cuando se detiene este se suspende tambien el fuego.

El ácido múcico se deposita sobre todo durante el enfriamiento.

Para purificarle se disuelve en la potasa, que disuelve mal al azucar de leche que ha quedado por descomponer. Por último, se precipita el ácido múcico descomponiendo el muzato de potasa por el ácido hidroclórico. Las aguas de lavadura retienen el azucar.

El azucar de leche puede reemplazarse por 3 partes de goma arábiga; como ella contiene unas sales calcáreas y produce una pequeña cantidad de ácido oxálico; el ácido múcico se precipita mezclado con oxalato de cal del cual le separa la potosa.

El ácido múcieo contiene:

12 at. carbono.	.	458,6 ó bien	34,72
10 at. hidrógeno.	.	62,4	4,72
8 at. oxígeno.	.	800,0	60,56
		1321,0	100,00

Se ha tratado de esplicar la formacion del ácido múcico, pero no se ha podido verificar sin cambiar las fórmulas del azucar de leche y las de la goma arábiga. Segun M. Berzelius, estas estan espresadas por :

$C^{10} H^{8} O^{4} H^{2} O$ azucar de leche.
$C^{28} H^{24} O^{12}$ goma arábiga.

Por mi parte no me atreveré á esplicar la formacion del compuesto $C^{12} H^{10} O^{8}$, sin recurrir á unas fórmulas vagas que serian aplicables á una multitud de compuestos orgáni-

cos que no le producen: es necesario por lo tanto hacer un trabajo nuevo sobre la produccion de este ácido.

El ácido múcico tiene un sabor débilmente ácido, y cruje cuando se le comprime entre los dientes. Enrojece ligeramente la tristura del tornasol; es muy poco soluble en el agua fria, y un poco mas en el agua hirviendo: esta disuelve 1/60 de su peso, y le abandona en parte por el enfriamiento, bajo la forma de pequeños cristales. Parece que es absolutamente insoluble en el alcohol; por la destilacion suministra entre los productos ordinarios, un ácido particular.

El ácido múcico y el ácido nítrico concentrados reaccionan uno sobre otro por el intermedio del calor, y se produce por esta reaccion una materia carbona negra y brillante. Calentándole con la potasa hasta los 200° produce un desprendimiento de hidrógeno, y se forma oxalato y acetato de potasa. El agua saturada de ácido múcico forma con las aguas de barita, de estronciana y de cal, unos precipitados solubles en un esceso de ácido.

Algunas veces se ha recurrido al ácido múcico, para reconocer las materias que son susceptibles de suministrarle por la accion del ácido nítrico, y sobre todo para distinguir los azúcares ordinarios de la azucar de leche. Cuando se practican esta clase de ensayos es necesario no perder de vista que el ácido múcico se puede descomponer por un esceso de ácido nítrico.

3131. Muzatos. Los muzatos de potasa y de sosa forman unos cristales pequeños, granudos y muy poco solubles en el agua fria; pero el agua hirviendo disuelve 1/8 de su peso del primero, y 1/5 del segundo. Todos los muzatos metálicos á escepcion de estas dos sales y del muzato de litina son sensiblemente insolubles en el agua cuando son

neutros; pero se disuelven en un esceso de ácido múcico; ó al menos en los ácidos enérgicos, susceptibles de formar unas sales solubles con sus bases. Parece sin embargo, que la solubilidad de los muzatos en estos ácidos, puede ofrecer segun la naturaleza de la sal, variaciones bastante grandes. Así, el agua saturada de ácido múcico enturbia segun Schéele á los nitratos de plomo, de mercurio y de plata, así como el cloruro de plomo, y no produce precipitado con las sales de magnesia ó de alúmina y con los sulfatos de manganeso, de hierro, de zinc ó de cobre.

Las aguas de barita, de estronciana y de cal descomponen á las disoluciones de los muzatos, apoderándose de su ácido, y forman unos precipitados coposos. Los ácidos precipitan al ácido múcico hidratado.

Los muzatos se descomponen por el fuego suministrando los productos ordinarios; esparcen un olor particular y análogo al que desprenden los tartratos.

Muzato de plomo. Todas las disoluciones neutras de plomo, mezcladas con una disolucion de ácido múcico ó de un muzato, precipitan un polvo blanco, insoluble en el agua, que consiste en muzato de plomo. El amoniaco le separa una parte de su ácido, y deja una sal básica mucilaginosa que atrae al secarse el ácido carbónico del aire. El muzato de plomo neutro está formado de

1 at. ácido múcico. . . .	1321,0 ó bien	48,65
1 at. óxido de plomo. . . .	1394,6	51,35
1 at. muzato de plomo. . .	2715,6	100,00

HOUTON LABILLADIERE, *An. de quím. y de fís.*, tom. IX, pag. 365.

BOUSSINGAULT, *Observ. Inedit.*

3132. El ácido múcico produce por la destilacion cerca de 1/15 de su peso de ácido piromúcico, del cual se sublima una parte y la otra se disuelve en el líquido destilado. El todo se disuelve en el agua, se trata por el carbon animal, se evapora y se hace cristalizar; despues se le purifica por sublimacion ó por una segunda cristalizacion en el agua; el ácido piromucico no tiene olor. Su sabor es muy ácido; es inalterable por la accion del aire; se funde á la temperatura de 130° y se sublima á una temperatura algo superior en forma de gotitas líquidas que se trasforman en una masa cristalina cubierta de agujas muy finas, y algunas veces de prismas largos muy deprimidos. Una parte de este ácido se disuelve en 26 partes de agua fria y en una cantidad menor de agua hirviendo, quedando una parte abandonada por el enfriamiento en el estado de láminas oblongas. En el alcohol es mas soluble todavia. Este ácido no precipita ninguna disolucion de sal neutra.

El ácido piromúcico está formado segun M. Boussingault de

20 at. carbono. . . .	765,2 ó bien	58,74
6 at. hidrógeno. . . .	37,5	2,88
5 at. oxígeno.	500,0	38,38
1 at. ácido seco. . . .	1302,7	100,00

En el estado libre contiene 2 átomos de agua; por consecuencia:

20 at. carbono. . .	765,2	ó bien	54,08
8 at. hidrógeno. .	50,0		3,53
6 at. oxígeno. . .	600,0		42,39
1 at. ácido cristaliz.	1415,2		100,00

Así el ácido piromúcico es verdaderamente isomérico y aun idéntico tal vez con el ácido piromecónico. Es ademas isomérico en el estado de hidrato, con el ácido pirocítrico anhidro; pero esta clase de isomeria tiene poco interés.

3133. Piromuzatos. En los piromuzatos neutros el oxígeno del óxido es quíntuplo del de la base. La mayor parte de estas sales son solubles en el agua, y todas lo son en un esceso de ácido.

El ácido piromúcico forma con la sosa, y sobre todo con la potasa unas sales solubles en el agua y en el alcohol, y tambien delicuescentes.

Los piromuzatos de barita, de estronciana y de cal, son solubles en el agua, un poco mas en caliente que en frio é insolubles en el alcohol.

Los piromuzatos de protóxido de hierro y de manganeso son solubles; el de peróxido de hierro es por el contrario insoluble y posee un color amarillo.

El piromuzato de plomo es soluble y presenta una propiedad que puede servir para caracterizar el ácido piromúcico. Si se evapora esta disolucion se separan de ella unas gotas oleaginosas que se hacen al enfriarse, primero biscosas como la brea y despues duras, opacas y casi blancas. El pi-

romuzato de plomo básico es casi insoluble en en el agua.

El piromuzato de protóxido de mercurio es insoluble ó muy poco soluble; el de plata es soluble y cristaliza en pequeñas lentejuelas; la disolucion adquiere un color moreno cuando se la evapora.

Se ha propuesto el empleo de los piromuzatos en concurrencia con los benzoatos y los succinatos, para separar el peróxido de hierro del protóxido de manganeso; cosa ciertamente de muy poco interés en la actualidad, porque abundan mucho los procedimientos exactos para esta separacion.

ACIDO OXALHIDRICO.

GUERIN-VARRY, *An. de quim. y de fis.*, tom. LII, página 318.

TROMMSDOROF, *An. de quím. y de fis.*, tom. LIV, página 208.

3134. Hace mucho tiempo que Schéele habia observado que haciendo obrar el ácido nítrico sobre el azúcar se obtenia un ácido particular muy distinto del ácido oxálico. Este observador le habia referido al ácido málico, mal conocido en aquella época, y en seguida se designó bajo el nombre de ácido málico artificial. Ultimamente los Sres. Trommsdorff y Guerin han demostrado que este ácido era muy distinto del ácido málico, y por consecuencia M. Guerin le ha dado un nombre particular que es el de *ácido oxalhídrico*, bajo el cual se le conoce en la actualidad.

El ácido oxalhídrico no se presenta jamas en el estado seco. Cuando está privado de agua todo lo posible, tiene la consistencia de un jarabe muy espeso; es incoloro é inodoro;

su sabor tiene mucha analogía con el del ácido oxálico; su densidad á 20° es 1,415; se disuelve en todas proporciones en el agua y en el alcohol, y es muy poco soluble en el eter frio ó hirviendo. El aceite de trementina no le disuelve en frio, le da una consistencia muy aproximada á la del jarabe, y cuando está hirviendo, solo disuelve una pequeña cantidad.

Este ácido es muy delicuescente. Despues de saturado por el agua del aire, se reduce su densidad á 1,375, y hierve á 106°.

El ácido oxalhídrico precipita las aguas de cal, de estronciana y de barita; estos precipitados se disuelven por un lijero esceso de este ácido. Este caracter le es comun con el ácido tártrico del cual se distingue porque no precipita como él una disolucion concentrada de potasa, ó de una sal de esta base. No se le puede confundir con el ácido málico, porque este no da ningun precipitado con estas tres bases.

El subacetato, el acetato, el nitrato de plomo y el nitrato de plata se precipitan por el ácido oxalhídrico, en copos voluminosos é incoloros.

Disuelve en frio al zinc y al hierro, con desprendimiento de hidrógeno. No tiene accion sobre el estaño en frio ni en caliente.

Esponiendo la disolucion concentrada de este ácido á la accion del aire húmedo, no se altera al cabo de tres meses; pero si la disolucion está dilatada en agua, se altera al cabo de algunos dias, cubriéndose de moho.

El ácido oxalhídrico en las sales de plomo ó de zinc que se emplean en el análisis, estará formado segun M. Guerin de :

8 at. carbono. . . .	306,0 ó bien	32,4
6 at. hidrógeno. . . .	37,5	3,9
6 at. exígeno. . . .	600,0	63,7
	943,5	100,0

El ácido hidratado contiene ademas 1 at. de agua ó sea 5,6 por 100.

El trabajo de M. Guerin que nos ha servido de guía, hace ver que el ácido de que se trata nada tiene de comun con el ácido málico; pero el nombre compuesto de que se ha servido no se debe conservar, porque espresa una relacion que no está probablemente fundada. La palabra *oxalhídrico* debe recordar las palabras *oxálico é hidrógeno*. Luego descomponiendo $C^8 H^6 O^6$ en H^6 y $C^8 O^6$, se tiene en $C^8 O^6$ una cosa isomérica con el ácido oxálico, pero no ácido oxálico. Por lo demas, estando el ácido seco representado por $C^8 H^6 O^6$, y el ácido hidratado por $C^{16} H^{12} O^{12}$, $H^2 O$, es muy probable que esta anomalía consista en que la fórmula del ácido seco no esté muy correcta.

Si se pone una parte de ácido oxalhídrico con tres partes de ácido nítrico en un frasco y se abandona durante un mes á la temperatuaa ordinaria teniendo cuidado de agitarle todos los dias, se obtiene al cabo de este tiempo mucho ácido oxálico cristalizado, y ademas se produce un desprendimiento de deutóxido de azoe y de ácido carbónico.

Tratándole en caliente por el ácido nítrico se convierte en áccidos oxálico y carbónico.

Calentándole en una parte de ácido sulfúrico concentrado y dilatado en su peso de agua, produce ácido carbónico y ácido sulfuroso.

El ácido sulfúrico y el peróxido de manganeso, le trasforman en ácido fórmico por el auxilio de un calor suave.

El ácido hidroclórico no tiene ninguna accion en frio sobre el ácido oxalhídrico; pero en caliente cambia el licor en un color amarillo, sin que se verifique ningun desprendimiento gaseoso.

A los 106° empieza ó trasformarse en amarillo, y esperimenta una alteracion. Calentándole en un aparato destilatorio se hincha considerablemente y suministrà todos los productos que se obtienen, destilando las sustancias orgánicas que no estan azotadas. El carbon que queda en la retorta es muy voluminoso y dificil de incinerar. Es muy probable que el ácido oxalhídrico produzca un ácido pirogenado particular.

Para obtener este ácido mezcla M. Guerin una parte de goma arábiga con dos partes de ácido nítrico dilatado en la mitad de su peso de agua; introduce esta mezcla en una retorta cuyo volúmen sea cuádruplo del de la mezcla, y que esté provista de un balon tubulado. Esta mezcla se calienta poco á poco hasta que la goma se haya disuelto; luego que se perciben vapores nitrosos, se separa el fuego y se produce un gran desprendimiento de deutóxido de azoe. Cuando este desprendimiento ha cesado, se hace hervir el licor durante una hora; se le dilata en cuatro veces su peso de agua, se le añade amoniaco hasta neutralizarle perfectamente y despues una disolucion de nitrato de cal á fin de precipitar el ácido oxálico que se forma en pequeña cantidad las mas veces. Despues de haber filtrado el líquido amarillo rojizo, se le precipita por el acetato de plomo; el precipitado se echa sobre un filtro y en él se lava hasta que el licor no tome color negro por el hidrógeno sulfurado. Este precipitado se des-

compone en seguida por una corriente de este gas lavado, ó por el ácido sulfúrico dilatado en seis veces su peso de agua.

El ácido obtenido de esta manera está coloreado en amarillo y se le hace evaporar á un calor suave. Cuando la disolucion está suficientemente concentrada, se la neutraliza por el amoniaco, y despues se la evapora hasta que empieza á cristalizar. Los cristales que se obtienen parecen negros, y se los decolora por el carbon animal purificado. Al líquido decolorado se le precipita por el acetato de plomo y se empieza el tratamiento que acabamos de indicar.

La disolucion ácida que se obtiene por este medio, es necesario evaporarla hasta la consistencia de jarabe; entonces se termina la evaporacion en el vacio seco bajo el recipiente de la máquina neumática. Es necesario tener cuidado de no llevar muy adelante la evaporacion, porque llega una época en que el ácido se vuelve amarillo; M. Guerin juzga que esperimenta entonces un principio de descomposicion, y esto me parece poco probable.

En este estado, contiene el residuo 2 at. de agua por dos de ácido.

Mil partes de goma arábiga de azúcar ó de almidon tratadas por dos mil de ácido nítrico, producen cerca de tres partes de ácido oxalhídrico.

M. Trommsdorff emplea un método que merece la preferencia. Este químico trata al azúcar por un peso igual al suyo de ácido nítrico, cuya densidad sea 1,2. Desde el momento en que la mezcla empieza á hervir se suprime el fuego, y se deja continuar la ebullicion que se verifica con abundante desprendimiento de gas; el líquido se espesa y adquiere un color amarillo claro.

Se le dilata en agua y se le satura en caliente por la

creta por medio de la filtracion; se separa el esceso de creta y el oxalato de cal; se evapora el licor y se mezcla con el alcohol concentrado, que precipita al oxalhidrato de cal.

Este se recoje sobre una tela, se redisuelve en el agua, se le trata por el carbon animal, se le filtra y se le descompone por el acetato de plomo. De esta manera se obtiene el oxalhidrato de plomo insoluble. A esta sal se la descompone por el ácido sulfúrico, y se obtiene, por último, ácido oxalhídrico.

Como este está coloreado, es necesario saturarle por la sosa; tratar esta sal por el carbon animal, precipitarla de nuevo por el acetato de plomo, y dejar por último, en libertad al ácido oxalhídrico. Ocho onzas de azúcar producen muy cerca de una onza de ácido por este procedimiento.

3135. Oxalhidratos. *Bioxalhidrato de amoniaco.* Este cristaliza en prismas cuadrangulares trasparentes que terminan por unos biseles. Esta sal es incolora, no se altera por la accion del aire, y tiene un sabor lijeramente ácido. Cien partes de agua á 15°, disuelven 1,22 partes de esta sal, y á 100° 24,35 partes. Es insoluble en el alcohol frio; pero se disuelve en el alcohol hirviendo. Esponiéndola á un calor de 11° adquiere un color amarillo, y esperimenta al mismo tiempo un principio de descomposicion. Una disolucion de oxalhidrato neutro de amoniaco espuesta al aire deposita unos cristales de bisal.

El oxalhidrato neutro de amoniaco, es muy soluble y no es susceptible de cristalizar.

Oxalhidrato de potasa. Cuando se neutraliza el ácido oxalhidrico con el bicarbonato de potasa, y se abandona la disolucion al aire, se produce una sal que se manifiesta neutra por los papeles reactivos, y que cristaliza en prismas trasparentes, oblícuos con base romboidal.

Si en vez de neutralizar este ácido con el bicarbonato de potasa, se deja un pequeño esceso de ácido oxalhídrico, se obtiene una sal que cristaliza en prismas aciculares trasparentes, con bases oblícuas, que enrojece el tornasol.

Oxalhidratos de sosa. El ácido oxalhídrico y la sosa forman una sal neutra, y una sal ácida que no cristaliza con facilidad.

Oxalhidratos de barita. Si se vierte oxalhidrato neutro de amoniaco ó de potasa en un cloruro de bario teniendo cuidado de que las dos disoluciones esten concentradas, se forma un precipitado blanco coposo, neutro á los papeles reactivos, y soluble en un esceso de agua fria; evaporando el líquido solo precipita unas placas.

La barita tratada por un ligero esceso de ácido oxalhídrico, produce por la evaporacion espontánea, un resíduo seco que tiene el aspecto de una capa de goma.

Oxalhidratos de estronciana. La sal neutra se prepara como la de barita, y goza de las mismas propiedades. La sal ácida cristaliza en prismas rectos trasparentes agrupados en cruz.

Oxalhidratos de cal. La sal neutra se prepara como la de barita; es muy poco soluble en frio ó en caliente y no puede cristalizar. La sal ácida cristaliza en prismas cuadrangulares y trasparentes.

Secqui-oxalhidrato de zinc. Este se presenta casi en polvo blanco, es insoluble en el agua fria y muy poco soluble en el agua hirviendo. La disolucion enrojece poco el tornasol; esta sal se disuelve en su propio ácido. Se la prepara calentando el ácido oxalhídrico dilatado en agua con el zinc en granalla; hay un gran desprendimiento de hidrógeno y la sal ácida se precipita bajo la forma de polvo blanco.

Oxalhidrato de plomo. Esta sal es incolora é insoluble

en un esceso de su ácido, en el alcohol, y en el agua fria. El agua hirviendo disuelve una cantidad muy pequeña que deja depositar despues por el enfriamiento bajo la forma de lentejuelas. No contiene agua de cristalizacion.

A 120° empieza á descomponerse, y á 135° adquiere un color amarillo, presentando unos glóbulos amarillos, fundidos; á 150° adquieren estos glóbulos un color rojo, y por último á 140 se encuentran alterados profundamente. Calentando esta sal en un tubo de manera que se carbonice, produce un resíduo, que vertiéndole al aire libre sobre una basija cuando todavia se halla caliente, suministra unos glóbulos incandescentes dejando al mismo tiempo un vapor espeso.

Oxalhidrato de cobre. Este disuelve al cobre ó mas bien al deutóxido de este metal; la sal azulada se ha resistido á la cristalizacion.

Oxalhidrato de mercurio. El deutóxido de mercurio forma con este ácido una sal blanca casi insoluble que enrojece el tornasol.

ACIDO ULMICO.

Leowitz, *An. de quím.*, tom. VI, pag. 15.

Berthollet, *An. de quim.*, tom. VI, pag. 212.

Vauquelin, *An. de quím.*, tom. XXI, pag. 44.

Proust, *An. de quim.*, tom. XXXIII, pag. 43, *y Diario de fis.* tom. LXIII, pag. 320.

De Saussure, *An. de quim. y de fis.*, tom. IX, pag. 379.

Sprengel Kastn, *Archivo.*, tom. VII, y VIII,

H. Braconnot, *An. de quim.*, tom. LXI, pag. 187, y tomo LXXX, pag. 289. *An. de quim. y de fis*, tom. XII, página 192.

DOEBERIMER, *An. de quim. y de fis.*, tom. XXIV, página 335.
BERZELIUS, *Diar. de farm.*, tom. XV, pag. 217.
P. BOULAY, *Diar. de farm.*, tom. XVI, pag. 165.
MALACUTI, *Observa. inéditas.*

3136. Los árboles, y en particular los olmo sobre todo cuando son viejos, se hallan afectados muchas veces de una enfermedad que tiene su sitio debajo de la corteza; esta les hace segregar un líquido que se deseca á medida que resuda. El resíduo que deja, consiste principalmente, en una materia mucilajinosa, y en carbonato ó acetato de potasa. La presencia del carbonato de potasa y la influencia del aire, no tardan en verificar un cambio en la naturaleza de las materias vegetales resudadas, y se forma una materia morena que se combina con la potasa. Este último producto recogido sobre los olmos fué examinado desde luego por Bauquelin y despues por Klaproth. M. Lhomsen le da el nombre de *úlmina* que M. Braconnot adopta para designar la materia morena combinada con la potasa que él produjo artificialmente. Esta denominacion ha sido cambiada por M. Berzelius, que propone el nombre de ácido *geico* derivado de la palabra tierra, porque tratando el estiercol mezclado con la tierra por los álcalis se disuelve una gran cantidad de este ácido.

El ácido úlmico ó geico, parece formarse en circunstancias estremadamente variadas. Pero como no se han estudiado con cuidado de una manera comparativa, la mayor parte de las sustancias que se refieren al ácido úlmico, es muy posible que todas estas materias morenas que se disuelven en los álcalis y que los ácidos precipitan, no sean idénticas sino que formen muchas especies realmente distintas.

Pero sea como quiera, estas materias que se suponen idénticas se forman en una multitud de casos en que las sustancias vegetales quedan abandonadas á la influencia del aire y de la humedad, en presencia de la potasa, de su carbonato ó de otra base poderosa. La leña, la paja y muchos principios colorantes esperimentan poco á poco esta trasformacion cuando se hallan espuestos al aire libre. Esto es lo que hace que la leña pierda su solidez, y que en el estiercol se encuentre mucho ácido úlmico en combinacion con el amoniaco que se desenvuelve por la descomposicion de las materias azotadas. El hilo crudo parece estar coloreado por el ácido úlmico que sin duda alguna se forma durante el tiempo que permanece el cáñamo en el agua. Este ácido se produce debajo del agua en razon á la solubilidad del aire en este líquido. Por esta causa los despojos vegetales se trasforman con el tiempo en turba que no es otra cosa que el ácido úlmico. En las liquitas se encuentra tambien el ácido úlmico; pero siempre acompañado con una cantidad notable de materia bituminosa. La tierra de sombra que se encuentra en las cercanías de colonia y que no es otra cosa que una especie de turba; la tierra de brezo y la que sirve para el beneficio de los terrenos están constituidas en gran parte por el ácido úlmico.

Las materias llamadas *apotemas* por M. Berzelius parecen ser en su mayor parte unas combinaciones úlmicas.—Muchas materias colorantes cambian rápidamente espuestas al aire en presencia de la potasa, de la sosa, del amoniaco ó de los carbonatos de estas bases, en una materia morena que juega con respecto á estas, el papel de ácido. La trasformacion se acelera mucho por la accion del calor. Calentando la leña en un crisol con potasa y un poco de agua, al contacto del aire, forma ulmato de potasa, y el ácido úlmico que se obtiene de ella.

En esta sustancia ha presentado M. Braconnot todas las propiedades del ácido que se obtiene de las resudaciones de los árboles.

La accion del calor trasforma en ácido úlmico un gran número de materias vegetales. Los tizos, y el carbon imperfecto contienen mucha cantidad de este ácido; tambien se encuentra en el hollin. Parece que tambien se le ha encontrado en el ácido piro-leñoso sin purificar, en el caramelo etc.

El ácido úlmico constituye una gran parte de los productos morenos que resultan de la accion del ácido sulfúrico sobre las materias vegetales.

Por último, cuando se tratan los carburos de hierro y sobre todo la fundicion, por el ácido sulfúrico y por el ácido hidroclórico, se forma muchas veces una materia morena, soluble en los álcalis, que parece ser tambien ácido úlmico.

3137. Todos estos procedimientos solo habian dado un ácido amorfo: M. Malacuti ha llegado ha obtener el ácido úlmico en lentejuelas cristalinas.

Haciendo hervir al baño maría una disolucion de azucar de caña, con una cantidad muy pequeña de ácido nítrico en un aparato arreglado de manera que al condensarse el vapor, pueda volver á caer en el recipiente; se advierte al cabo de cinco horas de ebullicion que el licor, que desde luego era incoloro, ha llegado á tomar un color rojo pálido y que se ha formado un pequeño depósito algo moreno de ácido úlmico. Si se continúa la ebullicion, el licor adquiere un color mas y mas subido, y el depósito de ácido úlmico aumenta proporcionalmente y en razon de la parte colorante. Cuando la ebullicion se ha sostenido durante 60 horas, se empieza á notar la presencia del ácido fórmico, y se puede separar este ácido en cantidad notable.

Repetido este esperimento con el azucar de uvas produce los mismos resultados, con la sola diferencia que la aparicion del ácido úlmico, se verifica despues de una ebullicion de 4 ó 5 horas.

Si estos esperimentos se practican en una atmósfera de hidrógeno ó de ácido carbónico, el resultado es tambien el mismo.

Parece que todo cuerpo oxigenante, y susceptible de obrar sobre el azucar de uvas, de una manera muy lenta, puede producir los mismos efectos.

El cromato de potasa y el óxido de plata, hervidos con azucar de uvas, originan ácido fórmico y ácido úlmico. Es necesario añadir que el bicromato de potasa y el indigo solo producen ácido carbónico.

Admitiendo la composion del ácido úlmico manifestada por M. Boullay, y verificada últimamente por los Sres. Frémy y Malacuti, sobre el ácido úlmico en lentejuelas, se puede admitir la teoria siguiente para representar esta reaccion.

2 at. azucar de uvas $C^{24} H^{28} O^{14} + 6$ átomos oxigeno O^6. . .	=	3 at. ácido fórmico. $C^{12} H^6 O^3$ 1/5 at. ácido úlm. $C^{12} H^6 O^3$ 16 at. agua. . . $H^{16} O^8$.

El ácido úlmico se puede estraer por medio del carbonato de potasa, de las diversas materias en las cuales acabamos de indicar su presencia.

M. Braconnot indica para obtenerle el procedimiento siguiente. Se calientan en un crisol de plata pesos iguales, de serrin de madera ó de trapos viejos y de potasa cáustica con una pequeña cantidad de agua, y se agita el todo continuamente; la materia se reblandece. y se disuelve casi enteramente hinchándose mucho. Se retira el crisol del fuego y se

continúa agitando la mezcla. Si se opera al abrigo del contacto del aire, el leñoso se reblandecerá sin formar ácido úlmico. La masa absorve al oxígeno del aire para convertirse en ácido úlmico. Vertiendo un ácido en el ulmato de potasa formado de esta manera se obtiene una sal de potasa y se precipita el ácido úlmico, que se recoge sobre un filtro. Obrando la potasa sobre la leña ayudada del calor, forma una combinacion que precede al ácido úlmico y que será necesario examinar detenidamente. Al mismo tiempo se desprende gas hidrógeno.

3138. El ácido úlmico es de un color pardo casi negro, desecándole es muy fragil y se quiebra en fragmentos angulosos; es casi insoluble en el agua, precipita de su disolucion en un álcali en el estado de hidrato y entonces se disuelve en 1500 veces su peso de agua hirviendo, 2500 de agua á 15 ó 18°; y en 6500 á O. Colora al agua fria en amarillo pardo, y el agua hirviendo en pardo subido. No se disuelve en una agua acidulada ó cargada de alguna sal. El ácido sulfúrico le disuelve sin alteracion aparente, colorándose en pardo de sepia. El agua le precipita de esta disolucion. El ácido úlmico enrojece la tintura del tornasol.

Este ácido produce por la destilacion 1/5 de su peso de un ácido acuoso incoloro, que contiene ácido acético, una cantidad algo menor de un licor oleoso, soluble en el alcohol, y en las disoluciones alcalinas, y deja cerca de la mitad de su peso en carbon de un aspecto bronceado.

La disolucion de ácido úlmico forma segun M. Braconnot, en la disolucion mista de ácido agálico y de gelatina un precipitado moreno, pegajoso, y soluble en un esceso de gelatina. El agua cargada de ácido úlmico, queda casi enteramente decolorada por los nitratos de plomo y de plata que forman en

ella unos precipitados pardos. Tambien se precipita de esta disolucion la misma sustancia por el nitrato de barita, el nitrato de plata, el sulfato de peróxido de hierro, y el acetato de alúmina; pero esto solo se verifica despnes de algun tiempo. El agua de cal no produce ningun precipitado en la disolucion de ácido úlmico; pero la cal en polvo la decolora en gran parte; con el óxieo de plomo la decoloracion es completa.

El ácido úlmlco es soluble en el alcohol que por la evaporacion espontánea le abandona en forma de lentejuelas cristalinas.

Los esperimentos practicados por M. Boulloy, para llegar al conocimiento de la composicion del ácido úlmico, me parecen dignos de confianza. Segun él una proporcion de este ácido contiene:

60 at. carbono. . . .	2295,6 ó bien	57,64
30 at. hidrógeno. . . .	187,2	4,70
15 at. oxigeno. . . .	1500,0	37,66
	3982,8	100,00

El ácido úlmico juega un papel importante en el estiercol con la tierra de beneficio, y la tierra de brezo. Obra probablemente como abono poderoso bien sea en estado libre, bien en el estado de ulmato soluble con base de amoniaco y aun de cal.

El ulmato de amoniaco que se puede preparar haciendo digerir un esceso de ácido úlmico hidratado en el amoniaco, es susceptible de poderse emplear como color á la aguada y produce diferentes matices, de un pardo de sepia. En razon del ácido úlmico que contiene el hollin en polvo, produce segun

M. Bracannot, mezclándole con el agua sin cola y con la cal apagada una materia colorante, parda, susceptible de aplicarse como tinta de fondo en la fabricacion de los papeles pintados.

Los ulmatos solubles pueden servir para teñir el color de ante, en las lanas, sedas, y colores alumbrados.

Acido pectico.

Payen, *An. de quim. y de fis.*, tom. XXVI, pag. 331.
H. Braconnot, *An. de quím. y de fis.*, tom. XXVIII, página 173; y tom. XXX, pag. 102.
Vauquelin, *Diar. de farm.*, tom. XV, pag. 340.

3139. El nombre por el cual se designa este ácido, recuerda la propiedad que tiene de formar unas jaleas voluminosas, bien sea por sí mismo cuando está en el estado de hidrato, bien cuando se le combina con las bases de modo que pueda formar unas sales hidratadas. La jalea de ácido péctico hidratada es incolora, insípida, ligeramente ácida, insoluble en el alcohol y muy poco soluble en el agua sobre todo en frio. Espuesta á un calor suave se deseca poco á poco, disminuyendo considerablemente de volúmen. La cantidad de agua que el ácido péctico y los pectatos pueden retener, sin perder su estado sólido, es en algun tanto prodigiosa. Esta propiedad del ácido péctico y de los pectatos solubles se exalta tambien por la adicion del azucar.

El ácido péctico, da por la destilacion mucho aceite empirreumático y deja un resíduo abundante de carbon. No se desprenden productos amoniacales y esto prueba que contiene azoe.

El ácido sulfúrico le ennegrece desprendiendo ácido sulfuroso; el ácido nítrico le convierte en los ácidos oxálico y múcico. La potasa cáustica, en fusion, le trasforma facilmente en ácido oxálico. Los carbonatos alcalinos en disolucion, se descomponen por el ácido péctico con el axulio de un calor ligero, y el ácido carbónico se desprende.

Existen en los vegetales dos sustancias, que una y otra forman el principio de casi todas las jaleas que se pueden estraer de las diferentes partes de las plantas.

De estas dos sustancias, una es el ácido péctico que se encuentra segun M. Braconnot en las remolachas, las zanaorias, en el navo silvestre, en los tubérculos de dalia, en la cotufa y en las raices de escorzonera, de peonia, de tuberon, de la paciencia, de la filipéndula, y en los bulbos, y particularmente en la cebolla comun; en los tallos y hojas de las plantas hubaceas; en las capas corticales de casi todos los árboles que le suministran muchas veces incoloro; tal es el sauco, y que le producen con frecuencia manchado de una materia roja como se verifica con el cerezo, el erable, y el avellano, en las frutas es decir, en las manzanas, las peras, las ciruelas, y las frutas de las cucurbitáceas; en los granos, y por último el serrin de madera.

A la otra se la ha llamado pectina,por el mismo químico; existe en las grosellas y en la mayor parte de las frutas y de las cortezas de casi todos los árboles; es muy raro, que una parte cualquiera de una planta no contenga á una ni otra de estas dos sustancias. La pectina puede pasar al estado de ácido péctico con una gran facilidad. Este efecto se produce instantáneamente por los álcalis cáusticos. Como tudio de la pectina es posterior al del ácido péctico, es fácil comprender que una parte de los vegetales ó de los órganos

en que se ha indicado este ácido, podrá muy bien contener esclusivamente á la pectina. En todo caso, la estrecha union que existe entre estos dos cuerpos nos empeña á estudiarlos reunidos.

Para obtener facilmente el ácido péctico, se rallan los navos silvestres ó las zanaorias, se esprime su jugo, y se lava hasta estinguir el resíduo que se ha colocado en un saco para prensarle con mas facilidad. Si se verifican las lavaduras con agua que contenga sulfato de cal, una parte del ácido péctico podrá pasar al estado de un compuesto insoluble en el agua y en los carbonatos alcalinos; pero es fácil destruir este efecto añadiendo al agua que se destina para lavar un pequeño esceso de carbonato de sosa. Luego que se ha lavado lo suficiente la carne ó pulpa de estas raices se la dilata en 6 ú 8 veces su peso de agua; se añade cerca de un décimo de su peso de carbonato de sosa cristalizado ó bien 1/50 de potasa cáustica. Se hace hervir toda la mezcla durante media hora, se filtra el licor hirviendo y al ácido péctico se le puede precipitar por medio de un ácido, pero entonces es muy difícil de lavar. El pectato alcalino se descompone de preferencia por el cloruro de calcio muy dilatado en agua; de esta manera se forma un pectato de cal enteramente insoluble que se lava y hace hervir con agua que tenga un poco de ácido hidroclórico, para que se apodere de la cal y deje libre al ácido péctico. Por último, al ácido péctico se le debe lavar todavia con agua fria.

La propiedad que tiene el ácido péctico de formar una jalea desprovista de sabor, y que retiene en combinacion con él una cantidad considerable de agua, le hace á propósito para diversas aplicaciones, de que se podrá en ciertos casos sacar un partido ventajoso. Añadiendo á esta sustancia algu-

nas materias de sabor, se harán con facilidad unas jaleas refrescantes, agradables y muy convenientes para satisfacer las enfermedades en qne se quiere moderar el apetito desordenado. Hé aquí la receta que da M. Braconnot para hacer las jaleas de ácido péctico. Se toma una parte de este ácido en su estado gelatinoso y tres partes de agua destilada; en esta mezcla se vierte poco á poco una disolucion debilitada de potasa ó de sosa, hasta que se advierta que el licor se hace un poco alcalino; este líquido se calienta y se le añaden tres partes de azúcar de la cual cierta porcion se ha frotado con la corteza del limon, despues un poco de ácido hidroclórico dilatado y se agita el todo. Este líquido se convierte bien pronto en una masa gelatinosa, azucarada y aromatizada con la esencia del limon. De un modo semejante se pueden hacer jaleas con la bainilla, con la flor de naranja, con el clavo, con la nuez moscada, con la canela, con la rosa etc. El alcohol aromatizado forma igualmente unas jaleas agradables con el pectato de potasa azucarado. El ácido péctico puede servir tambien para formar limonadas y conservas gelatinosas. Todas estas preparaciones pueden muy bien enmohecerse y de ninguna manera agriarse. Se las puede administrar con antídotos emolientes en todos los casos de envenamiento. Vamos á observar segun la naturaleza de las propiedades de los pectatos que todos aquellos que son solubles, son susceptibles de contener la accion funesta de ciertos venenos minerales, y en particular de las sales de plomo, de cobre, de zinc, de antimonio y de mercurio. No sucederá lo mismo con respecto á los envenenamientos causados por el sublimado corrosibo, por el nitrato de plata ó por el emético; porque los precipitados que se forman por estas sales, se disuelven sensiblemente en un esceso de jalea péctica.

Pectatos. Los pectatos de potasa, de sosa y de amoniaco son solubles en el agua; pero se precipitan en el estado de jalea, aun por las sales que no tienen accion sobre ellos. La potasa y la sosa producen en sus disoluciones un precipitado formado de subpectatos de estas bases, segun lo indica M. Braconnot. El amoniaco no produce este efecto, y se le puede separar del pectato neutro por medio del alcohol. El pectato neutro de amoniaco se convierte en ácido por la desecacion, y en seguida vuelve á tomar su estado gelatinoso poniéndole en contacto con el agua. Las bases cuyos carbonatos son insolubles, forman con el ácido péctico unas combinaciones insolubles tambien. El mejor medio de obtenerlos puros, consiste en prepararlos por doble descomposicion por el pectato neutro de amoniaco. Algunos de estos pectatos son un poco solubles en las disoluciones de los pectatos alcalinos: tales son los de antimonio, de mercurio y de plata; pero esto no sucede con los pectatos de zinc, de plomo ni de cobre.

Pectato de potasa. El pectato neutro de potasa se presenta, despues de la desecacion, bajo la forma de una masa resquebrajada y gomosa. Se redisuelve con mucha lentitd en el agua fria, y no tiene sabor. Echándole sobre una placa que se halle caliente hasta el grado rojo sombra, se trasforma en ulmato de potasa. A una temperatura mas elevada se hincha considerablemente, y concluye por dejar una mezcla de carbon y de carbonato de potasa. Esta sal, como ya se ha dicho, constituye con la potasa una subsal poco soluble. Las disoluciones de esta sal se precipitan por una disolucion de potasa. Por esto puede esplicarse el por qué en la preparacion del ácido péctico por la potasa cáustica, se hace indispensable el evitar que el álcalis se encuentre en esceso. El pectato de potasa está formado de:

Acido péctico. . . .	85
Potasa.	15
	100

El peso atómico aparente del ácido péctico será pues 3343; pero como esta sal contenia ciertamente agua, debe ser este peso demasiado crecido.

Pectato de cobre. Este se presenta en el estado de hidrato, y formando cuajarones verdes gelatinosos, sobre los cuaes el agua fria ó caliente y el ácido acético débil no tienen accion. El ácido nítrico dilatado se apodera de la base, y deja al ácido péctico en libertad. Lo mismo se verifica con los otros ácidos poderosos. La potasa cáustica se apodera de una parte del ácido, y deja un subpectato.

Pectina.

Braconnot, *An. de quim. y de fis.*, tom. XLVII, pag. 266, y tom. L, pag. 381.

3140. Colocados en este lugar, como ya hemos indicado, una sustancia neutra que parece tener con el ácido péctico unas relaciones análogas á las que existen entre el ácido escúlico y la saponina, y tal vez entre el ácido esteárico y la estearina. Se haría un gran servicio á la química orgánica, estudiando á fondo profundamente la naturaleza de la pectina y la del ácido péctico, y buscando en virtud de qué modificaciones el primero de estos cuerpos reduce al segundo, porque ambos pertenecen á un grupo destinado á su acrecentamiento.

Hace mucho tiempo que se conoce en las frutas la exis-

tencia de una materia gelatinosa, pero los químicos han estado muy poco acordes sobre sus propiedades. Bauquelin la habia encontrado en la casia y en el tamarindo, y creia en estos últimos tiempos que no diferia del ácido péctico. John, por el contrario, la suponia idéntica á la basorina. M. Guibourt habia dado el nombre de grosulina á un producto obtenido del jugo de las grosellas fermentado, y que parece resulta de una alteracion en esta sustancia.

El principio gelatinoso se puede separar de todos los frutos por medio del alcohol, que le precipita bajo la forma de una jalea. Obtenido por este medio el jugo de las grosellas esprimido recientemente, se encuentra en cantidad poco considerable si se quiere economizar el alcohol; pero abandonando la mezcla á sí misma durante uno ó dos dias, se coagula toda la materia mucosa y forma una masa de jalea, que no exige mas que se la esprima gradualmente y lave bien con el alcohol debilitado, para suministrar el principio gelatinoso en un estado suficiente de pureza. Cuando está desecado se forman fragmentos membranosos semi-trasparentes, que se asemejan á la cola de pescado.

Desecándole de esta manera, é introduciéndole en cerca de 100 veces su peso de agua fria, se hincha escesivamente y concluye por disolverse en su totalidad, produciendo una masa homogénea que presenta el aspecto del engrudo, pero que no produce ninguna reaccion azul por el iodo.

El agua á la temperatura de la ebullicion, parece que tiene menos accion que el agua fria sobre la pectina desecada. Esta sustancia se disuelve tambien hasta cierto punto en el alcohol muy dilatado é hirviendo. Este principio gelatinoso bien purificado no enrojece el papel del tornasol, ni tiene las propiedades pegajosas de la goma arábiga.

Uno de los caracteres mas sobresalientes de este cuerpo consiste en que se trasforma en su totalidad é instantáneamente en ácido péctico, bajo la influencia de la mas ligera señal de un álcali fijo.

El carbonato de potasa trasforma tambien á esta materia en ácido péctico; pero el carbonato de sosa ni el amoniaco concentrado no gozan de esta propiedad.

Añadiendo un esceso de potasa ó de sosa á la disolucion del principio gelatinoso, se precipita al momento toda la materia mucosa en el estado de subpectato alcalino.

El agua de cal puede convertir el principio gelatinoso, al menos en parte, en ácido péctico.

Este principio se precipita en masas gelatinosas, solubles en el ácido nítrico debilitado por las sales solubles de barita y de estronciana, por el acetato de plomo, por el nitrato de cobre, por los nitratos de mercurio, por el sulfato de niquel y por el cloruro de cobalto.

La infusion de nuez de agallas no afecta á esta sustancia.

Esponiéndola á la destilacion, suministra sin fundirse aceite empirreumático y un producto ácido, en el cual M. Braconnot no ha podido reconocer la presencia del amoniaco. Por resíduo queda un carbon muy abundante, que deja despues de su combustion una ceniza amarillenta, formada de carbonato de cal, de sulfato de cal, de óxido de hierro y de fosfato de cal.

Tratando la pectina por el ácido nítrico, suministra los ácidos múcico y oxálico.

Calentando el ácido hidroclórico con la materia mucosa, determina una reaccion que hace tomar á la mezcla un hermoso color rojo, y se forma una materia coposa del mismo color, insoluble en el amoniaco.

Tales son las propiedades de la materia que M. Braconnot ha estudiado bajo el nombre de pectina, y cuya existencia ha demostrado en las ciruelas, en las manzanas, en los abaricoques y otros frutos.

El análisis de la pectina no se ha practicado todavia; esta sustancia presentará no obstante un gran interés. Sería necesario examinar si esta materia puede combinarse con el óxido de plomo, porque es muy posible que el óxido de plomo no obre sobre ella del mismo modo que la potasa y la sosa, y que no la convierten en ácido péctico. Considerando la facilidad con que la pectina se convierte en ácido péctico bajo la influencia de un álcali, nos vemos inclinados á pensar que la pectina esperimenta una modificacion isomérica, ó bien que pierde ó gana cierta cantidad de agua únicamente. Pero tambien es posible que se produzca una tercera materia soluble, que se haya escapado á la sagacidad de M. Braconnot. Entonces existiria, como dije al principio de este artículo, la misma relacion entre la pectina y el ácido péctico, que entre la estearina y el ácido esteárico.

Acido cahincico.

Francisco, Caventou y Pelletier, *Diar. de farm.*, tomo XVI, pag. 465.

Liebig, *An. de quim. y de fis.*, tom. XLVII, pag. 186.

3141. Este ácido ha sido descubierto últimamente en la corteza de la raiz de la cahinca, planta de la familia de las rubiáceas que crece en el Brasil, y que los indígenas emplean contra las fiebres intermitentes, en la hidropesía y contra algunas otras enfermedades. Despues de haber tratado la

raiz por el alcohol y evaporado el licor hasta sequedad, se disuelve el residuo en el agua, se precipita por la cal, hasta que la disolucion pierde su amargura, y descomponiendo la sal calcárea que se deposita por el ácido oxálico, se obtiene el ácido cahíncico. Este se purifica por reiteradas cristalizaciones.

Tambien se puede obtener este ácido mas directamente vertiendo gota á gota ácido hidroclórico ó acético en una decoccion acuosa de raiz de cahinca; el ácido cahíncico se deposita lentamente durante muchos dias y en el estado de pequeños cristales; pero está muy coloreado, y queda por otra parte una cantidad notable disuelta en el licor á causa de la materia colorante que la retiene.

El ácido cahíncico solo se disuelve en 600 veces su peso de agua, y en la misma cantidad de eter sulfúrico, al poco mas ó menos. En el alcohol, por el contrario, se disuelve con mucha facilidad; su disolucion saturada en caliente, produce cristales por el enfriamiento. Cristaliza en pequeñas agujas blancas, desenvueltas, reunidas en forma de rosetones. No tiene olor; su sabor no se deja sentir al principio, y desenvuelve en seguida un amargo fuerte. Una temperatura de 100° solo le priva de un poco de agua de cristalizacion; pero cuando se le calienta á la lámpara de alcohol en un tubo de vidrio, se reblandece y se carboniza, esparciendo un vapor blanco y depositando una masa concreta ó de cristales muy pequeños y ligeros. Los productos sublimados no son amargos ni contienen amoniaco.

El ácido sulfúrico disuelve al ácido cahíncico, carbonizándole inmediatamente. El ácido hidroclórico verifica tambien su disolucion, y se trasforma casi instantáneamente en masa gelatinosa que el agua reduce en copos blancos, tras-

lucientes, y hace desaparecer toda la sustancia amarga. El ácido nítrico se conduce de la misma manera; y por una accion muy prolongada, produce una materia amarilla amarga, sin ninguna señal de ácido oxálico. Los ácidos hidroclórico y nítrico dilatados apenas disuelven al ácido cahíncico. El ácido acético concentrado le disuelve en frio, y le convierte, bajo la influencia del calor, en una masa gelatinosa é insípida.

El ácido cahíncico forma con la potasa, el amoniaco, la barita y la cal unas sales neutras, solubles en el agua y en el alcohol. Los ácidos fuertes precipitan el ácido de esta disolucion; sus disoluciones en el agua no producen cristales. El agua de cal forma en la disolucion acuosa del cahincato neutro de cal un abundante precipitado de una subsal, soluble en el alcohol hirviendo, y del cual se deposita en forma de copos anchos, blancos y muy alcalinos.

Segun M. Liebig, el ácido cahíncico estará formado de:

Carbono.	57,38
Hidrógeno. . . .	7,48
Oxígeno.	35,14
	100,00

En su estado de cristalizacion contiene ademas agua, que pierde á los 100°. La cantidad asciende á 9 por 100. Estos resultados indicarán la fórmula siguiente:

15 at. carbono.	57,4
12. at. hidrógeno. . . .	7,5
3,5 at. oxígeno.	35,0
	99,9

Siendo desconocido su peso atómico, no se le puede discutir. Se advierte que el ácido cahíncico exigirá nuevos estudios. Ademas de su análisis, que necesita un nuevo examen, será necesario estudiar el sublimado cristalino que produce por el calor, y que parece constituir algun nuevo ácido pirogenado. Ademas será necesario estudiar con cuidado la naturaleza y el modo de producirse la jalea que se forma, cuando se trata el ácido cahíncico por los ácidos enérgicos. Solo se sabe que esta sustancia es blanca, estíptica, incristalizable y soluble en el agua; que se disuelve en los álcalis, y que los ácidos la precipitan en una jalea análoga al ácido péctico, pero que se disuelve en el alcohol, cuya propiedad sirve para distinguir á estos dos cuerpos. Notemos, por último, que el ácido cahíncico parece tener alguna relacion con la salicina, bien sea por sus propiedades, bien por su composicion.

Acido estricnico.

Pelletier y Caventou. *An. de quim. y de fis.*, tom. X, pag. 169.

3142. Este ácido, que tiene alguna relacion con el ácido málico, ha sido descubierto por los Sres. Pelletier y Caventou, que le han hallado en muchas especies de estricnos: en el haba de San Ignacio, en la nuez vómica, en la madera de culebra. Está combinado con la estricna, y fue desde luego llamado ácido igasúrico, del nombre de la haba de San Ignacio. M. Caventou juzgó despues, á propósito, darle el nombre de ácido estrícnico.

Para obtener este ácido, se trata por el eter al haba de

San Ignacio ó á la nuez vómica; en seguida por el alcohol, y se evapora la disolucion alcohólica: al residuo se le añade agua, se le filtra, y se hace digerir el licor con la magnesia cáustica. Por este medio se forma un estricnato, sensiblemente insoluble en frio; se le lava bien con agua fria, y despues de haberle secado se separa la estricnina por el alcohol hirviendo. Por último, se disuelve el estricnato de magnesia en una gran cantidad de agua hirviendo; se filtra inmediatamente la disolucion, se la mezcla con el acetato de plomo, y se trata el estricnato de plomo que se precipita, por el hidrógeno sulfurado.

La disolucion de ácido estrícnico que se obtiene por este medio, suministra por la evaporacion un jarabe pardusco, del cual se deposita el ácido en forma de granos duros y cristalinos.

Su sabor es muy estíptico y ácido; se disuelve en el agua y en el alcohol.

Estricnatos. Los estricnatos de potasa y de sosa son muy solubles en el agua y en el alcohol. El de barita es muy soluble en el agua, y se deposita bajo la forma de vejetaciones esponjosas, cuando se evapora su disolucion.

Las sales de hierro, de mercurio y de plata, no esperimentan ningun cambio con el estricnato neutro de amoniaco; pero esta sal colora en verde las disoluciones salinas de cobre, y al cabo de algun tiempo se forma un precipitado de un color verde claro, poco soluble en el agua, y que los Sres. Pelletier y Caventou consideran como un carácter á propósito para dar á conocer la presencia del ácido estrícnico.

H. Braconnot, *An. de quím. y de fís.*, tom. LXXVI, pag. 265, y tom. LXXXVII, pag. 237.

3143. M. Braconnot ha encontrado este ácido, que tiene alguna analogía con el ácido láctico, en un gran número de hongos, y generalmente en combinacion con la potasa.

Haciendo hervir el jugo del hongo de noguera, filtrando el líquido, evaporándole y tratando el residuo por el alcohol, se obtiene el fungato de potasa. A este se le disuelve en el agua, y se produce fungato de plomo por doble descomposicion. A este último se le descompone por el ácido sulfúrico, dilatado en diez veces su peso de agua. En seguida se satura el ácido fúngico por el amoniaco, y se hace cristalizar muchas veces de seguida á la sal que resulta, para purificarla. Despues se la convierte de nuevo en fungato de plomo, y se separa al ácido fúngico del óxido de plomo, por medio del ácido sulfúrico dilatado ó del gas hidrógeno sulfurado.

El ácido fúngico posee un sabor muy agrio: es incristalizable y delicuescente.

Fungatos. Los fungatos de potasa y de sosa son muy solubles en el agua, insolubles en el alcohol é incristalizables. El de amoniaco, por el contrario, cristaliza facilmente cuando contiene un esceso de ácido en prismas exaedros regulares, solubles en dos veces su peso de agua á 18°. Los fungatos de barita, de cal y de magnesia son cristalizables. El de barita exige 15 veces su peso de agua, y el de cal 80 veces, para disolverse á la temperatura ordinaria. Los fungatos de alúmina y de manganeso se desecan en masas gomosas. El fungato de zinc cristaliza en paralelipípedos. Los fungatos de

plomo y de plata son insolubles en el agua, y muy solubles en un esceso de ácido.

ACIDO EQUISETICO.

BRACONNOT, *An. de quím. y de fís.*, tom. XXXIX, pag. 10.

3144. M. Braconnot ha encontrado el ácido equisético, combinado con la magnesia y con algunas señales de potasa y de cal, en el *equisetum fluviatil*, y es muy verosimil que exista en otras especies semejantes.

Despues de haber obtenido el jugo de los troncos frescos de la cola de caballo (planta fluviatil), se le evapora hasta la consistencia de jarabe, separando las sales que se depositan durante la concentracion. Al jarabe se le trata por el alcohol hirviendo; al residuo se le disuelve en agua, y en esta disolucion se vierte acetato de barita hasta que cese de precipitarse fosfato de barita. Se separa el licor del precipitado, y se le añade acetato de plomo, que forma equisetato de plomo insoluble, y este se descompone por el ácido sulfúrico ó por el hidrógeno sulfurado. Evaporando el licor ácido hasta la consistencia de jarabe, produce por el enfriamiento unos cristales de ácido equisético. De este se separa una pequeña cantidad de fosfato de barita y de cal que le acompañan, disolviéndole en el alcohol. Por último, para separar la materia colorante, se vierte en el ácido disuelto en el agua un poco de nitrato de plomo que le precipita.

Se filtra el licor y se vierte en el acetato de plomo para reproducir un equisetato de plomo puro, y solo resta estraer el ácido del equisetato de plomo que se precipita.

El ácido equisético cristaliza en agujas irradiadas ó en

cristales confusos, inalterables por la accion del aire. Su sabor es ácido, y menos fuerte que el del ácido tártrico; no se disuelve tan facilmente como este, en el agua y en el alcohol. Cuando la disolucion acuosa está un poco concentrada por la evaporacion, produce unas capas cristalinas que se reproducen á medida que se las quiebra. El calor verifica desde luego su fusion, despues la descomposicion, que se efectúa hinchándose la masa, y se produce un líquido ácido incristalizable, acompañado de una pequeña cantidad de aceite empirreumático.

Equisetatos. Los equisetatos de potasa y de sosa son delicuescentes é incristalizables, pero el de amoniaco cristaliza. El equisetato de barita es muy soluble, y evaporando su disolucion deja un residuo que se asemeja al esmalte blanco. Los equisetatos de cal, de magnesia y de zinc son muy solubles en el agua, y quedan despues de su evaporacion bajo la forma de masas gomosas, inalterables por el aire.

Todas las sales que acabamos de citar son insolubles en el alcohol. El ácido equisético no produce precipitado en las sales de protóxido de hierro, solo forma uno en las de peróxido. Los equisetatos de plomo y de protóxido de mercuric son insolubles en el agua y en el ácido acético, pero se disuelven en el ácido nítrico. El acetato de plomo y el protonitrato de mercurio forman en la disolucion acuosa de este ácido unos precipitados blancos escabrosos, que se redisuelven en un esceso de ácido nítrico. Cuando está puro no enturbia al nitrato de plomo ni al de plata, cuyas sales se precipitan por el equisetato de potasa: lo mismo sucede con el protocloruro de estaño. El equisetato de cobre es casi insoluble: se le obtiene facilmente por doble descomposicion. Cuando se le prepara con unos licores dilatados, el precipitado que se forma es

cristalino, granugiento, brillante y de un hermoso verde azulado.

Entre todos los ácidos, que por la falta de datos me veo obligado á agrupar sin órden en este capítulo, el ácido equisético es seguramente el mas digno de atencion: tanto se aproxima al ácido tártrico y al quínico, que si se fijará su naturaleza por un trabajo analítico, nos veríamos conducidos sin duda á unos resultados muy importantes.

Acidos verdoso y verdico.

3145. M. Runge ha encontrado en un gran número de familias vejetales un ácido que él llama vérdico, á causa de la propiedad que tiene de adquirir un color verde por su esposicion al aire, y trasformarse en otro ácido mas oxigenado.

El ácido verdoso se encuentra en los cinarocéfalos, las eupatorias, las chicoráceas, las valeriáneas, las caprifoliáceas, y en muchas cembelíferas y plantagíneas. Se le estrae de la raiz de la escabiosa succisa, reducida á polvo despues de haberla desecado y despojado primeramente de sus fibras. Preparada de esta manera, se la trata por el alcohol, se concentra el licor y se añade eter. Los copos que se precipitan se disuelven en el agua; esta disolucion se mezcla con el acetato de plomo, que forma un precipitado que se trata por el hidrógeno sulfurado. Este deja al ácido verdoso disuelto en el agua, y por la evaporacion se le obtiene bajo la forma de una masa amarilla, inalterable por la accion del aire.

El verdito de amoniaco, ú otro cualquiera verdito alcalino espuestos al aire, enverdecen poco á poco, absorviendo el oxígeno. Los ácidos precipitan al ácido vérdico, bajo un rojo

pardo. Los verditos de la segunda seccion y los de las siguientes son amarillos.

Los verdatos todos son verdes, y presentan en su composicion una porcion mas de oxígeno que la que se halla en los verditos, segun los ensayos analíticos de M. Runge. Todos estos hechos son tan curiosos, que debemos desear se verifiquen con mucho cuidado.

CAPITULO VII.

Metilena *y sus combinaciones.*

3146. Los cuerpos que vamos á estudiar poseen una multitud de propiedades que los aproximan al amoniaco; convienen con los ácidos que acabamos de describir, porque juegan el papel de bases enérgicas. Su composicion mas sencilla, porque son unos carburos de hidrógeno, los autoriza á trazar el estudio de los primeros pasos que hemos dado en el examen de las combinaciones orgánicas. Bajo ciertos aspectos hubiera estado mejor colocado si hubiera precedido el examen de los ácidos, porque este hubiera aclarado la composicion de los últimos.

Veremos, en efecto, que estos carburos de hidrógeno producen unas sales ácidas, que gozan de todas las propiedades que se conocen en los ácidos orgánicos. Esta comparacion me animó en 1828 á indicar en el curso del colegio de Francia, que los ácidos orgánicos podian considerarse como unas sales ácidas que tenian por base á unos carburos de hidrógeno variables. Los recientes esperimentos de M. Mitscherlich, de que hablaremos mas adelante, hacen ver que en efecto el ácido benzoico se representa por un bicarbonato de bicarburo de

hidrógeno. Sin adoptar con demasiada ligereza semejante opinion, me será permitido advertir que prueba, al menos, que un ilustre químico no está fundado en tachar de ABSURDO el pensamiento que acabo de recordar, cuya responsabilidad acepto altamente.

(BERZELIUS, *Tratado de quím.*, tom. V, pag. 18.)

En la opinion de M. Berzelius, un ácido orgánico es un cuerpo del cual se forma una idea completa, por los caracteres que se han estudiado hasta el presente. A mi modo de ver esto es de una manera muy diversa, y si el estudio de los ácidos, tal cual se ha hecho nos dá á conocer las propiedades distintivas de estos cuerpos, será forzoso convenir en que este estudio no desenvuelve su naturaleza íntima. Al emitir una opinion sobre este punto, he llevado por objeto provocar los esperimentos para sacar partido de cualquiera reaccion fortuita que tarde ó temprano vendrá á dilucidar la cuestion.

Los carburos de hidrógeno forman unas sales ácidas cuyo número será probablemente muy considerable en otra época, y cuya historia se unirá necesariamente á la de los ácidos orgánicos propiamente dichos. Muy bien se hubieran podido confundir estos cuerpos desde ahora; pero he querido permanecer fiel al sistema de clasificacion que he adoptado, y que consiste en agrupar al rededor de un radical todas las combinaciones que este parece susceptible de producir. Por consecuencia, estas sales ácidas se describirán aquí, colocándolas al lado de las sales neutras que las corresponden.

Debo recordar ahora, que las sustancias de esta naturaleza, son el objeto de discusion que he tratado de apreciar en el tercer capítulo de este volúmen. No volveré por lo tanto

sobre este asunto. Describiré estos cuerpos del mismo modo que los considero, es decir, como unos carburos de hidrógeno susceptibles de contraer unas combinaciones íntimas con los ácidos, y hacer de este modo el papel de las bases minerales y en particular el del amoniaco. Estos carburos de hidrógeno, son notables por su composicion como se observa en la tabla siguiente:

$C^4 H^4$ — Metilena.
$C^8 H^8$ — Hidrógeno bicarbonado.
$C^{16} H^{16}$ — Carburo de hidrógeno.
$C^{20} H^{16}$ — Citrina. Esencia de limon.
$C^{40} H^{32}$ — Esencia de trementina.
$C^{40} H^{16}$ — Naptalina.
$C^{60} H^{24}$ — Para naptalina.
$C^{24} H^{12}$ — Bencina.

Los claros que se advierten entre estas diversas fórmulas y los numerosos casos de isomeria que presentan, anuncian que los carburos de hidrógeno se multiplicarán mucho, vendran á ser el punto, á cuyo rededor girará toda la química orgánica.

El primero de entre ellos que vamos á estudiar, merece este lugar, tanto por la simplicidad de su composicion cuanto por la limpieza de los fenómenos que origina.

METILENA.

PHILIPS TAILOR, *Filosofical Diar.* 1812.
COLIN, *An. de quím. y de fis.* tom. XII, pag. 206.
DOEBEREINER SCHWEIGGER, *Diar.* tom. XXXII, pag. 487.

Macaire y Marcet, *Hijo, Biblio. Univer.* tom. XXIV, página 126.

Liebig, *Diar. de farm.* tom. XIX, pag. 390.

Dumas y Peligot, *Memoria de la academia* del 27 de octubre 1833.

3147. Los numerosos y notables productos que se forman por la destilacion de la leña, han sido sometidos á un examen detenido, en estos últimos tiempos, por diversos químicos. Entre estos productos, existe uno que se ha distinguido sucesivamente bajo los nombres de eter *piroleñoso de espíritu de leña*, y de *espíritu piroxílico*. Los Sres. Dumas y Peligot, cuyo trabajo nos servirá de guia, han reconocido en este cuerpo todos los caracteres de un verdadero alcohol isomorfo con el alcohol ordinario.

El espíritu de leña se encuentra en disolucion en la parte acuosa de los productos de la destilacion de la leña. Decantados estos para separarles de la brea que se halla sin disolver, la someten en las fábricas á la destilacion, á fin de estraer al menos en parte la brea que tiene en disolucion. El espíritu de leña debe buscarse en los primeros productos que suministra esta destilacion.

Se recogen los 10 primeros litros (19,828 cuartillos) que provienen de cada hectólitro del licor sometido á la destilacion, y este producto se espone á repetidas rectificaciones, como si se tratara de concentrar aguardiente. Para abreviar, se puede muy bien desde la primera de estas rectificaciones, poner en el alámbique cal viva que retiene al agua sin alterar el espíritu de leña. En todo caso no se llega á una rectificacion absoluta del producto, síno haciendo uso de este reactivo.

El producto bruto tal cual se le obtiene en las fábricas de vinagre de leña, sin pertubar en nada la marcha del trabajo, contiene aceite volátil, acetato de amoniaco y una materia que se colora con suma facilidad en pardo por su osposicion al aire. Todas estas materias desaparecen practicando sobre la cal viva las rectificaciones convenientes. Es sorprendente cuando se hace la primera de estas, la gran cantidad de amoniaco que se desprende en el momento de adicionar la cal.

El espíritu de leña es puro, cuando no se colora por la accion del aire, cuando se mezcla con el agua en todas proporciones sin enturbiarla, cuando no forma un precipitado negro en el protonitrato de mecurio, y cuando por otra parte no tiene accion sobre los papeles reactivos. Cuando ofrece estos caracteres solo puede contener agua, de la cual le priva la cal perfectamente.

Como el punto de ebullicion del espiritu de leña, es muy bajo, todas las rectificaciones se hacen facilmente en el baño maría, y por esta misma razon, es fácil concebir, que por medio de simples destilaciones, se puede llegar á privarle casi en su totalidad de las materias que le acompañan; solamente conserva un poco de agua, que no se separa bien, sino por medio de la cal viva.

Para completar estas advertencias generales, vamos á dar aqui los detalles de un tratamiento que se ha hecho sufrir al ácido bruto, en la fábrica de Choisy-le-Roi. Se han destilado á fuego descubierto cuatro ectólitros (7931,200 cuartillos) de ácido bien decantado, y se han recogido cerca de treinta litros (59,4840 cuartillos) de los primeros productos condensados. Este licor era muy ácido y marcaba 0° en el areómetro. Su color era amarillento, un poco turbio y no presentaba aceite libre.

Mezclado con la cal apagada produjo un gran desprendimiento de amoniaco; la destilacion se verificó en el baño maría. El licor obtenido se redestiló inmediatamente sobre mucha cantidad de cal en el baño maria. El producto de esta segunda rectificacion hervia á 90° centígrado, y ardia como el alcohol debilitado. Al cabo de algunos dias habia dejado depositar este licor, un polvo de color rojo pardo que se le separó despues.

Como el líquido contenia mucho amoniaco libre, se le saturó por el ácido sulfúrico, é inmediatamente se depositó una cantidad de brea que le enturbiaba. Se sometió el todo á una nueva destilacion en el baño maría, dividiendo el producto definitivo en dos partes de álitro cada una al poco mas ó menos. La primera hervia á los 70°, y la segunda á los 80, una y otra se enturbiaban por el agua.

Dos rectificaciones con un peso de cal viva reducida á polvo, igual al de la materia, suministraron al espíritu de leña puro.

Segun este esperimento, se puede concluir, que los productos acuosos de la destilacion de la leña contienen muy cerca de una centésima parte de espíritu, porque en un esperimento en que se presentan tantas causas de pérdida se han obtenido cerca de $1/200$. Esta relacion no podrá establecerse exactamente, sino por unas pruebas análogas á las que se practican en el ensayo de los vinos para obtener el alcohol, advirtiendo que tambien varía sin duda con las circunstancias de la destilacion.

Es evidente que el aparato de Cellier Blumeuthal se aplicaria con mucha ventaja á la rectificacion de este espíritu, evitando en gran parte los diversos tratamientos que acabamos de describir. Sin embargo, en defecto de un aparato de

esta naturaleza, se podrá obtener siempre con un alambique ordinario un producto puro, siguiendo para ello la marcha indicada, ó al menos una marcha análoga. Por lo que se espresa á continuacion se advertirá si el espíritu de leña merece considerarse como un producto comercial, y si se hallará una ventaja en emplear los aparatos necesarios para su rectificacion, como se verifica con la destilacion del vino.

El descubrimiento del espíritu de leña es debido á M. Philipps Taylor, este químico le encontró en mil ochocientos doce, pero no publicó sus observaciones hasta 1822, y esto lo hizo de una manera casual en una carta que dirigió á los redactores del *diario filosofal*.

3148. Al espíritu de leña le consideramos como un bihidrato de metilena.

Se ha dado el nombre de *metilena*, que deriva de *methy* y de *yle* que quiere decir vino y leña, á un radical en el cual es imposible evitar la suposicion, si se quieren reducir todas las combinaciones que acabamos de describir á una teoría comun. Este radical es un hidrógeno carbonado, y el mas sencillo de todos; porque en cada volumen solo contenia un volúmen de cada uno de sus elementos, lo que le asignaba la composicion siguiente :

4 at. carbono. . . .	153,05	ó bien	85,95
4 at. hidrógeno. . . .	25,00		14,05
	178,05		100,00

La metilena, el hidrógeno bicarbonado, y el carburo de hidrógeno de M. Faraday, serán pues tres cuerpos isoméricos en los cuales irá siempre doblando el número de átomos ele-

mentales, es decir, que el primero contendrá C H, el segundo $C^2 H^2$, y el tercero $C_4 H_4$.

No se ha podido desprender exactamente la metilena de las materias pue vamos hablar, pero es fácil observar que este gas ha sido ya entrevisto por muchos químicos, que han estudiado los gases formados por la descomposicion de las materias orgánicas: este es un objeto muy digno de nuevas investigaciones.

3149. *Bihidrato de metilena ó espíritu de leña.* El espíritu de leña es un líquido muy fluido, incoloro, de un olor particular: á la vez alcohólico aromático y mezclado de un olor de eter acético. Arde con una llama enteramente semejante á la del alcohol.

Hierve á 66°,5, bajo la presion de 0,761, su tension es muy grande; su densidad igual á 0,798, á la temperatura de 20° centígrado, es decir, sensiblemente la misma que la del alcohol puro.

Cuando está pura al poco mas ó menos, es muy dificil el destilarla, aun en el baño maría, á causa de los continuos sobresaltos que se esperimentan, bien se halle el líquido solo en la retorta, bien se haya introducido al mismo tiempo en es ta cal viva. Las rectificaciones serán por lo tanto impracticables, cuando el espíritu de leña se aproxime á su estado de pureza, sino se tiene cuidado de introducir en la retorta de 30 á 40 gramas (601 á 801 granos) de mercurio. Este cuerpo regularizando la distribucion del calor hace desaparecer todos los grandes movimientos del líquido, en cuyo caso la ebullicion se hace uniforme y la destilacion fácil.

La densidad de su vapor es igual á 1,120.

El resultado de los análisis da para su composicion la formula siguiente :

4 at. carbono. . . .	153,05	ó bien	37,97
8 at. hidrógeno. . . .	50,00		12,40
2 at. oxígeno. . . .	200,00		49,63
	403,05		100,00

La densidad del vapor del espíritu de leña, contiene con esta fórmula, como vamos á observar en el cálculo siguiente:

4 vol. vapor de carbono. . . .	1,6864
8 vol. hidrógeno.	0,5504
2 vol. oxígeno.	2,2052
	4,4420

Así, cada volúmen de espíritu de leña contiene un volúmen de carbono, 2 volúmenes de hidrógeno, y medio volúmen de oxígeno.

Representando el espíritu de leña, como un hidrato de metilena, contendrá un volúmen de vapor de agua y un volúmen de metilena condensados en uno solo: ó bien:

1 at. metilena. . . .	178,05	ó bien	44,17
4 at. agua.	225,00		56,83
	403,05		100,00

El espíritu de leña se conserva sin alteracion, al contacto del aire, en un frasco mal tapado por ejemplo; pero cuando se pone en contacto el espíritu de leña en vapor, con el aire y con el platino muy dividido que se llama *negro de platino* se

desenvuelve mucho calor, y se produce ácido fórmico. Se sabe que el alcohol sometido á la misma accion produciria ácido acético.

Para practicar con facilidad este esperimento, es necesario colocar una campana abierta por la parte de arriba, sobre un asiento largo que contenga agua destilada. Se distribuyen en algunas cápsulas de 15 á 20 gramas (de 360 á 380 granos) de negro de platino, se introduce espíritu de leña, en un vaso de pié, y se coloca el todo debajo de la campana. El vapor del espiritu de leña se esparce inmediatamente dentro de esta, y la reaccion se verifica á medida que la mezcla del vapor y del aire llegan al contacto con el negro de platino. Sobre las paredes de la campana se condensan los abundantes vapores que se producen, y corren en forma del líquido al asiento de la misma donde el agua adquiere poco á poco la reaccion ácida. Pero es fácil convencerse de que el espíritu de leña; resiste mucho mejor á esta oxidacion que el alcohol. Teniendo cuidado de renovar el espíritu de leña á medida que se necesita, se llegan al cabo de algunos dias á obtener un licor ácido bastante rico para poder reconocer en él la presencia del ácido fórmico.

En la actualidad está bien establecido que el alcohol se convierte en ácido acético en esta circunstancia, y en virtud de una formacion de agua que se verifica á espensas de su hidrógeno, y de una cantidad de oxígeno equivalente á la del hidrógeno que ha perdido. La misma teoria esplica la conversion del espíritu de leña en ácido fórmico. En efecto, si el espírifu de leña pierde todo su hidrógeno en esta reaccion, el oxígeno que debe reemplazarle se halla precisamente en una reaccion tal, que el hidrato de metilena se convierte en ácido fórmico hidratado, como lo esplica la fórmula siguiente:

$$C^4 H_4, H_4 O_2 + O^4 = C^4 H^2 O^3, H_2 O + H^4 O^2.$$

Así, el espíritu de leña pierde 4 volúmenes de hidrógeno y gana 2 volúmenes de oxígeno, cuya circunstancia se halla conforme con la teoría de las sustituciones.

Si en vez de esponer el espíritu de leña á la accion lenta del aire y del negro de platino se le vierte sobre este, gota á gota, el negro de platino se pone candente en el momento como si se tratara por el alcohol ordinario. En este caso, el espíritu de leña arde, y produce una gran cantidad de ácido carbónico. El negro de platino solo es aqui un agente á propósito para inflamar el cuerpo, y los productos se asemejan á los que daria el espíritu de leña inflamado al contacto del aire, por un medio cualquiera.

El cloro obra con menos actividad sobre el espíritu de leña que sobre el alcohol. Así, cuando se vierte espíritu de leña en un frasco de cloro seco, no se desprende calor, ó se desprende una cantidad apenas perceptible, y la accion solo se verifica con lentitud, aun bajo la influencia solar.

Si se hace obrar el cloro sobre el espíritu de leña á la sombra, pero calentando ligeramente el líquido, la accion es tambien difícil y lenta. Es necesario destilar cierto número de veces la materia en la corriente de cloro, para que no se verifique la produccion de ácido hidroclórico.

Esta accion del cloro puede ocasionar dos líquidos muy diferentes por su volatilidad; el menos volátil se combina con el amoniaco y forma un compuesto cristalizable.

Cuando se destila una disolucion de cloruro de cal, con el espíritu de leña se obtiene cierta cantidad de cloroformo ordinario. El esperimento se practica contanta facilidad como con

el alcohol ó la acetona. Se disuelve en el agua una libra de cloruro de cal de buena calidad; se decanta el licor con cuidado, y se le introduce en una retorta, con una onza de espíritu de leña, y en seguida se calienta la mezcla. La reaccion se verifica inmediatamente y se obtiene en el recipiente un licor oleajinoso que es el cloroformo impuro. Esta sustancia se separa por decantacion del agua en que sobrenada, y despues de haberla agitado durante algun tiempo con el ácido sulfúrico concentrado, se la rectifica sobre la barita cáustica, reducida á polvo fino.

Los ácidos ejercen sobre el espíritu de leña una accion enteramente especial, que examinaremos detenidamente en los artículos siguientes. Los ácidos oxigenantes, tales como el ácido nítrico, ejercen sobre el espíritu de leña una accion muy débil comparativamente á la que producen sobre el alcohol. Se puede destilar una mezcla de ácido nítrico del comercio y de espíritu de leña, sin que se verifique accion alguna hasta hallarse próximos al término de la destilacion. El ácido nítrico puro ejerce una accion muy viva sobre este cuerpo por el auxilio del calor; en este caso se forma una gran cantidad de vapores nitrosos y mucho ácido fórmico.

El espíritu de leña disuelve á la potasa y á la sosa; estas disoluciones se conducen como las que suministra el alcohol. La accion del aire las hace tomar un aspecto coloreado.

La accion de la barita es enteramente especial. El espíritu de leña concentrado en el mas alto grado se calienta siempre mucho cuando se le pone en contacto con esta base, disolviéndola al mismo tiempo y quedando en gran parte combinado con ella. La porcion que se puede destilar al baño maría no tiene ya el olor, ni la composicion del espíritu de leña.

Cuando se pone en contacto una disolucion de potasa con el aspíritu de leña, y el sulfuro de carbono, se forma un producto semejante ó análogo al que M. Zeise ha descrito, bajo el nombre de hidrosániato de potasa.

El espíritu de leña obra sobre las sales, como disolvente, á la manera del alcohol sobre poco mas ó menos, y precipita los sulfatos de sus disoluciones acuosas..

Cuando se trata este cuerpo como el alcohol, para preparar la plata fulminante, se obtiene esta sustancia en efecto, pero en menor cantidad que con el alcohol, y sin ninguna reaccion viva.

El espíritu de leña disuelve perfectamente á las resinas, y como es mas volátil que el alcohol, su empleo en la fabricacion de los barnices es de todo punto conveniente.

No hay duda que sustituirá un dia al alcohol en esta aplicacion industrial en todos aquellos puntos en que el precio del alcohol esté un poco mas subido.

El espíritu de leña, como disolvente, es menos apto que el alcohol para disolver á los cuerpos que exigen unos disolventes muy hidrogenados; pero es mas á propósito que él para disolver á las sustancias ricas en oxígeno. Así, entre el agua el espíritu de leña, el alcohol y el eter, se puede formar una idea exacta del rango y tendencia de cada uno de estos cuerpos. Se advierte que el espíritu de leña intervendrá con buen éxito en el análisis de los cuerpos orgánicos.

3150. *Hidrato de metilena.* Cuando se destila una mezcla formada de una parte de espíritu de leña, con 4 partes de ácido sulfúrico concentrado, se verifican unos fenómenos perfectamente semejantes á los que presente la destilacion de una mezcla de alcohol y de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla adquiere un color pardo al pricinpio y concluye por enne-

grecer: pero no se hincha tan facilmente como las mezclas producidas por el alcohol ordinario.

Desde los primeros instantes de la ebullicion hasta el fin de la reaccion, se verifica un desprendimiento de gases muy abundante. En estos productos gaseosos, se descubre con facilidad la presencia del ácido carbónico, y la del ácido sulfuroso. Para deshacerse de estos dos cuerpos, es necesario poner al gas en contacto durante veinte y cuatro horas, con unos fragmentos de potasa cáustica. Al cabo de este tiempo, queda un gas que no es ácido, que se disuelve enteramente en el agua, que posee un olor etéreo, y que arde con una llama semejante á la del alcohol. Este gas á que se ha dado el nombre *de hidrato de metilena*, es con respecto al espíritu de leña, lo que el eter ordinario, es con respecto al alcohol; es decir que el hidrato de metilena ha perdido la mitad de su agua para constituir el hidrato gaseoso, así como el alcohol ha perdido la mitad de su agua para formar al eter ordinario.

Segun el resultado de los análisis eudiométricos, que prueban que este gas exige tres veces su volúmen de oxígeno, y produce 2 veces su volúmen de ácido carbónico, podria confundirse con el hidrógeno bicarbonado, pero considerando que su densidad es igual á 1,61 es necesario admitir que el hidrato de metilena, está realmente formado de :

2 vol. vapor de carbono.	0,8432
2 vol. hidrógeno.	0,1376
1 vol. vapor de agua. , ...	0,6200
	1,6008

Este cuerpo presenta uno de los ejemplos mas curiosos

de isomeria, porque posee exactamente la misma composicion que el alcohol, y tiene la misma densidad que el vapor alcohólico.

Así, el número y la condensacion de los átomos son semejantes en estos dos cuerpos, y es necesario que la colocacion de estos átomos no sea la misma puesto que se observa tan grande diferencia en sus propiedades.

La teoria que hemos adoptado aquí esplica perfectamente esta diferencia. Con efecto, uno y otro de estos cuerpos contiene un volúmen de vapor acuoso: pero el hidrógeno y el carbono que forman un solo volúmen de hidrógeno bicarbonado en el alcohol comun, representan 2 volúmenes de otro hidrógeno carbonado en el nuevo gas, es decir, dos volúmenes de metilena.

Es claro que el alcohol y el hidrato de metilena ofrecen á los físicos una ocasion muy oportuna de estudiar comparativamente dos cuerpos de la misma composicion y dotados de propiedades muy diferentes. Estos dos cuerpos pueden obtenerse puros en gran cantidad, y son muy fáciles de manejar, en los esperimentos relativos á las propiedados ópticas ó caloríficas.

Considerando la composicioon del hidrato de metilena bajo este punto de vista, estará formado de :

4 at. carbono.	153,05 ó bien	52,60
6 at. hidrógeno.	37,50	12,90
1 at. oxígeno.	100,00	34,42
	290,55	100,00

1 at. metilena.	178,05	ó bien	61,28
2 at. agua.	112,50		38,72
	290,55		100,00

Por último, cada volúmen de este gas contiene dos volúmenes de metilena, por un volúmen de vapor acuoso. El hidrato de metilena es un gas incoloro, de un olor etéreo, y arde con una llama pálida como la del alcohol. Enfriándole á 16° no se convierte en líquido.

El agua disuelve cerca de 37 veces su volúmen de este gas á la temperatura de 18°, y adquiere un olor etéreo y un sabor de pimienta. El alcohol disuelve mucha mayor cantidad y lo mismo el espíritu de leña.

El ácido sulfúrico disuelve una gran cantidad que abandona cuando se la dilata en agua.

Sales *de metilena formadas por los hidrácidos.*

3151. Cuando se hace reaccionar el bihidrato de metilena sobre los hidrácidos, se producen unos compuestos nuevos perfectamente análogos á los éteres hidroclórico, hidroiódico, etc. En estos compuestos, segun el modo de considerarlos que hemos adoptado aquí, entra siempre en cada volúmen del compuesto, un volúmen de ácido para un volúmen de metilena. De suerte que el agua que constituye el hidrato de metilena, se separa y queda libre durante la reaccion.

Estos cuerpos, asi como los éteres á que corresponden, son perfectamente neutros, muy estables y resisten no solamente á la accion del agua, sino tambien á la de las bases

poderosas, como la potasa, la sosa y el amoniaco. Los reactivos mas sensibles no pueden descubrir la presencia de los ácidos que contienen, ínterin no se destruya la combinacion, quemando el cuerpo ó calentándole hasta el grado rojo.

Hidroclorato de metilena. El hidroclorato de metilena corresponde al éter hidroclórico, pero no se prepara enteramente de la misma manera. El procedimiento mas cómodo para obtenerle, consiste en calentar una mezcla de dos partes de sal marina, una parte de espíritu de leña y tres partes de ácido sulfúrico concentrado.

Por el auxilio de un calor suave, se obtiene un gas que se le puede recoger en el agua, y que no es otra cosa que el hidroclorato de metilena puro. El agua retiene los vapores de los diversos productos acidentales, que se pueden desprender y que consisten en espíritu de leña, en hidrato de metilena, y en ácido sulfuroso.

Si se trata de condensar este gas, no se obtiene ninguna señal de producto líquido á los 18° bajo 0; es probable que por una temperatura mas baja pueda convertirse en líquido.

El hidroclorato de metilena, es un gas incoloro, de un olor etéreo y de un sabor azucarado; arde con una llama que es blanca en el centro y verde en los bordes, el agua disuelve 2,8 veces su volúmen de este gas á la temperatura de 16° y bajo la presion de 0,765.

El hidroclorato de metilena, bien se le considere en el estado gaseoso, bien en disolucion, es un cuerpo perfectamente neutro, sin accion sobre la tintura del tornasol ni sobre el nitrato de plata, y cuyas propiedades, bajo esta doble reaccion, se refieren exactamente á las de el éter hidroclórico.

Su densidad determinada por la esperiencia es igual á

1,736, y su análisis hace ver que contiene un volúmen de metilena. Como la densidad del ácido hidroclórico es igual á 1,2474, es manifiesto que el cuerpo que nos ocupa está formado de un volúmen de metilena y de un volúmen de ácido hidroclórico condensados en un solo volúmen, lo cual dará:

1 vol. metilena. . . .	0,4904
1 vol. ácido hidroclórico.	1,2474
	1,7378

Se puede por lo tanto establecer la composicion de este cuerpo de la manera siguiente:

4 at. carbono. . . .	153,05	ó bien 24,17	100,00
6 at. hidrógeno. . .	37,50	5,92	
2 at. cloro. . . .	442,65	69,91	
	633,20		

1 at. metilena. . . .	178,05	ó bien 28,12	100,00
1 at. ácido hidroclórico.	455,15	71,88	
	633,20		

Sometiendo el hidroclorato de metilena á la accion de un calor rojo, se descompone completamente: este esperimento es facil de practicar. Para esto basta dirijir el gas á medida que se forma, á un frasco de Woulf para labarle, y despues á un tubo que contenga cloruro de calcio para desecarle; por

último á un tubo de porcelana candente en el cual se descompone: la descomposicion no se verifica hasta que el tubo se halla enrojecido; pero cuando la temperatura ha llegado al rojo cereza, el hidroclorato de metilena se descompone en ácido hidroclórico y en un gas carburado. El tubo de porcelana se cubre de una capa delgada de carbon.

Seria muy inútil el buscar las proporciones entre el ácido hidroclórico y el gas carburado, porque se sabe que en un aparato en que se emplean tapones de corcho el ácido hidroclórico es absorvido de una manera variable, y en cantidad bastante grande para cambiar todas las reacciones.

Cuando se ha despojado al gas del ácido hidroclórico por la accion del agua, queda todavia algunas veces un poco de hidroclorato de metilena que se separa á espensas de una cantidad de agua mucho mas grande. Es necesario por lo tanto lavar el gas hasta que arda sin producir ácido hidroclórico.

Purificado de este modo el gas carburado que queda, arde con una llama blanca. Por la detonacion produce cerca de su volúmen de ácido carbónico destruyendo al poco mas ó menos dos tercios del volúmen de oxígeno. El cloro no obra sobre él á la sombra; pero bajo la influencia de los rayos solares se combinan los dos gases.

Es probable que en esta descomposicion se llegue á obtener la metilena pura sosteniendo la temperatura conveniente.

Hidroclorato de metilena. Este se obtiene con la mayor facilidad destilando una parte de fósforo, 8 partes de iodo y 12 ó 15 de espíritu de leña. El iodo se disuelve en el espíritu de leña; la disolucion se coloca en una retorta, y se la añade poco á poco el fósforo.

Los primeros fragmentos determinan una accion muy viva, acompañada de calor y de una produccion de ácido hidroiódico. Luego que la ebullicion ha calmado, se añade lo restante del fósforo, se agita todo bien, y al cabo de muy poco tiempo es necesario calentar la retorta sin que la ebullicion haya cesado enteramente: la destilacion se continúa hasta que se advierte que ha cesado el desprendimiento de un licor etéreo.

El residuo contiene ácido fosforoso, ácido fosfo metílico y fósforo. Este hidrato es enteramente decolorado. El licor que se obtiene en el recipiente se compone de espíritu de leña y de hidroiodato de metilena. Este último se separa añadiendo agua que le precipita inmediatamente. El peso de este cuerpo es igual al poco mas ó menos al del iodo que se ha empleado. Este hidroiodato preparado por este medio, no se encuentra bastante puro; es necesario destilarle todavia con el cloruro de calcio, y con un gran esceso de masicot: esta destilacion se practica en el baño maria.

El hidroidato de metilena no tiene color, es muy poco combustible, solo arde bien en la llama de una lámpara ó de una bujia, y entonces esparce unos vapores muy abundantes de color de violeta. Su densidad es igual á 2,237, á la temperatura de 22° centígrados. Entra en ebullicion á 40 ó 50°.

El análisis da para su composicion $C^4, H^6 I_2$, fórmula que antes indicaba la teoria; asi el hidraidato de metilena debe estar formado de:

4 at. carbono. .	153,05 ó bien	8,65	100,00
6 at. hidrógeno.	37,50	2,12	
2 at. oido. . .	1579,50	89,23	
	1770,05		

1 at. metilena. . . .	178,05	ó bien	10,06	100,00
1 at. ácido hidroiódico.	1592,05		89,94	
	1770,10			

Sales *de metilena formadas por los oxácidos.*

3152. Cuando se hacen obrar los oxácidos sobre el espíritu de leña se originan dos clases de productos; los unos son unas verdaderas sales neutras correspondientes á los éteres compuestos, formados por el alcohol; las otras son unas verdaderas sales ácidas, que corresponden al ácido sulfovínico ó al ácido fosfovínico.

Las primeras son perfectamente neutras y se obtienen con mas facilidad que los cuerpos correspondientes producidos por el alcohol. Estas contienen un átomo de metilena, un átomo de ácido, y dos átomos de agua: son mas volátiles, y mas estables que los compuestos alcohólicos análogos.

Para establecer exactamente la teoría de estas combinaciones, basta examinar una sola detenidamente, y tendremos que elegir con preferencia una combinacion enteramente nueva, que será el sulfato neutro de metilena, que ninguna analogía tiene en la serie del alcohol, al menos en el estado de pureza en que se le ha obtenido.

3153. *Sulfato de metilena.* El método mas sencillo para obtener el sulfato de metilena consiste en destilar una parte de espíritu de leña con 8 ó 10 partes de acido sulfúrico concentrado. Tan luego como empieza la ebullion, se advierte llegar al recipiente un líquido oleaginoso, mezclado con un licor metílico. El licor oleaginoso se produce inmediatemente con abundancia, y cuando la destilacion á termina-

do, la cantidad de este líquido es igual cuando menos á la cantidad del espíritu de leña que se ha enfriado; á la mezcla ácida se la debe destilar con lentitud y por una ebullicion sostenida. Cuando se toma esta precaucion, se puede activar el fuego hácia el fin de la destilacion sin temor de que la materia se hinche,

Al líquido oleaginoso, se le separa por decantacion del líquido acuoso ó metílico, se le agita con un poco de agua, y despues con un poco de cloruro de cálcio. Practicado esto se le rectifica muchas veces sobre la barita cáustica reducida á polvo muy fino.

Por último, es necesario introducirle en el bacío, con el ácido sulfúrico concentrado, y con la potasa.

Este líquido oleaginoso, puede contener alguna pequeña cantidad de ácido sulfúrico, de ácido sulfuroso, de agua, y de espíritu de leña; segun esto se concibe facilmente cual es el objeto de cada una de las purificaciones precedentes. Al lavarle con el agua se le separa el ácido sulfúrico; el cloruro de cálcio se apodera del agua; la barita sirve para separar al ácido sulfuroso; por último, el bacio completa la purificacion en caso necesario, separando el espíritu de leña, y aun un poco de ácido sulfuroso que pudiera haber escapado á la accion de la barita.

El producto oleoso, que queda despues de estos diversos tratamientos, es incoloro, de un olor parecido al del ajo, y de una densidad de 1,324 á 20° C. Hierbe á los 188° C, bajo la presion de 0,761 sin alterarse.

Este cuerpo contiene:

4 at. carbono. . . .	153,04 ó bien	19,4
6 at. hidrógeno. . .	37,50	4,8
1 at. oxígeno. . . .	100,00	12,5
1 at. ácido sulfúrico.	501,16	63,3
	191,70	100,0

1 at. metilena. . .	178,05	22,5
1 at. ácido sulfúrico.	501,16	63,3
2 at. agua. . . .	112,50	14,2
	791,71	100,0

Al sulfato neutro de metilena, no solo se le puede destilar sin alterarse, sino que soporta sin descomponerse una temperatura de 200°, cuya circunstancia es seguramente muy notable.

Por el agua fria se descompone lentamente, y con mucha rapidez por el agua hirviendo, que le destruye en el momento, con un desarrollo violento de calor. El sulfato desaparece enteramente sin producir ningun aceite nuevo; no se forma absolutamente sino ácido sulfometílico é hidrato de metilena que se regenera. El sulfato de metilena no tiene accion sobre la barita cáustica. La barita hidratada, y en general los álcalis hidratados ó disueltos le descomponen con la mayor facilidad. Cuando se pone en contacto por ejemplo, una disolucion de potasa cáustica con este sulfato, se desenvuelve inmediatamente una gran cantidad de calor; el sulfato desaparece en su totalidad, y solo deja en su lugar sulfometilato de potasa y espíritu de leña.

Asi en esta reaccion el agua se fija para producir al espíritu de leña regenerado.

El sulfato de metilena presenta unas propiedades muy importantes, porque pueden producir todas las combinaciones análogas de la metilena.

Calentándole con la sal marina fundida, se forma sulfato de sosa é hidroclorato de metilena gaseoso, que se desprende calentándole con el cianuro de mercurio ó con el cianuro de potasio; se produce sulfato de potasa ó sulfato de mercurio, y al mismo tiempo hidrocianato de metilena que se recoge en el estado líquido.

Destilándole sobre el benzoato de potasa, se obtiene benzoato de metilena.

Calentándole con el formiato de sosa bien seco, se obtiene el formiato de metilena, que no se habia podido formar por ningun otro medio.

Por último, poniéndole en contacto con los sulfuros alcalinos se obtienen unos cuerpos líquidos de un olor muy fétido, análogos al mercaptan de M. Zeise.

3154. *Nitrato de metilena.* El compuesto de que se trata no es otra cosa en efecto, que una combinacion de ácido nítrico, de metilena y de agua, en las relaciones que se presentan, bien sea por el sulfato, bien por otros cuerpos análogos. En la serie del alcohol, no existe ninguna combinacion correspondiente á esta, como si el nitrato de hidrógeno bicarbonado no habiendo podido resistir á las causas que tienden á destruirle se hubiera convertido en nitrato. Originando siempre el espíritu de leña unos compuestos mas estables que el alcohol, ha podido resistir el bitrato de metilena á las causas que tienden á romper el equilibrio entre sus moléculas. Pero de que no se pueda producir el nitrato de hidrógeno bi-

carbonado, se podria inferir que el nitrato de metilena seria poco estable. En efecto, este cuerpo detona una temperatura poco elevada cuando se halla reducido á vapor, y con una violencia que no permite hacer un estudio completo de este cuerpo importante bajo tantos aspectos.

Al nitrato de metilena no se le puede obtener por la accion directa del ácido nítrico sobre el espíritu de leña; esta accion no produce nada de notablè, sino al fin de la operacion que aparecen algunos vapores rojos, y cierta cantidad de ácido fórmico. Por el contrario se obtiene muy bien el nitrato de metilena tratando el nitrato de potasa por una mezcla de espíritu de leña y de ácido sulfúrico.

El aparato se compone de una gran retorta tubulada, y un recipiente tubulado tambien, que comunica con un frasco que contiene agua salada, y que se halla rodeado por una mezcla refrigerante; por último, de un tubo á propósito para conducir los gases á una chimenea.

En la retorta se introducen 50 gramas (1002 granos) de nitro en polvo, y se añade una mezcla formada inmediatamente de 100 gramas (2004 granos) de ácido sulfúrico y 50 gramas de espíritu de leña.

Favorecida la reaccion por la temperatura inicial de esta mezcla, empieza y concluye por sí misma sin el auxilio del calor.

En los aparatos aparecen pocos vapores rojos, y por el contrario, se presenta una gran cantidad de un vapor etéreo que se condensa en parte en el recipiente y en parte en el frasco refrigerante.

Cuando la reaccion ha terminado, se vierte el licor del recipiente en el frasco y se obtiene de esta manera en su fondo una capa espesa del nuevo éter. Para purificarle es necesario

decantarle, destilarle despues muchas veces sobre una mezcla de Masicot y de cloruro de cálcio. La destilacion se practica muy bien en un baño de agua hirviendo.

La mezcla indicada anteriormente suministra lo menos 50 gramas del nuevo compuesto.

Este producto no se halla puro todavia, y contiene â no dudarlo dos éteres diferentes. En efecto, cuando se le destila, el punto de ebullicion que desde luego es á 60° asciende poco á poco á los 66° y se mantiene en este punto sin ninguna variacion.

La parte que se destila entre 60 y 63°, está poco estudiada; esta exála un olor hidrociánico muy marcado. En cuanto al producto que hierve á los 66°, es el mas abundante sin duda algunay el mas puro; este es el nitrato de metilena.

Este cuerpo es incoloro, su densidad de 1182 á la temperatura de 22°; hierve á 66°, y exhala un olor débil y etéreo. Es perfectamente neutro, y arde repentinamente con una llama amarilla.

Cuando se ponen algunas gotas de este cuerpo en un tubo, y este se calienta, el líquido entra bien pronto en evaporacion y detona con fuerza; si el vapor esta encerrado en una redoma, la detonacion es muy violenta y si esta se verifica en un valon cuya capacidad sea de medio cuartillo al poco mas ó menos, pueden producirse graves accidentes.

El nitrato de metilena no es pues un cuerpo que pueda manejarse sin precaucion. Mientras se halla líquido no ofrece peligro alguno; pero reducido á vapor, y espuesto á una temperatura que no pase de 120° detona con una energía, que es facil de concebir en las ideas generales admitidas por el mayor número de químicos. En efecto, este cuerpo contiene áci-

do nítrico, hidrógeno y carbon es decir, unos elementos análogos á los de la pólvora.

Si los que admiten la preexistencia de un ácido enteramente formado en este compuesto, se esplican facilmente sus propiedades esplosivas, no se advierte como verificaran esto mismo los que no admiten la predisposicion, en la colocacion molecular de este género de cuerpos.

Los productos de la detonacion consisten, en gas nitroso, gas carbónico y agua.

A pesar que esta materia sea esplosiva en tan alto grado, se puede, cosa bien singular por cierto, practicar su análisis quemándola al calor rojo por el óxido de cobre, como si se tratara de un producto orgánico cualquiera.

El análisis se verifica únicamente con alguna violencia, para contener la energia con que detona el vapor puro: no podia esperarse otra cosa, sino que el tubo saltara haciéndose pedazos, lo que no se verifica jamás.

El nitrato de metilena no se altera por el amoniaco; tan poco se altera en frio por una disolucion acuosa de potasa al menos con rapidez. Por el contrario se altera por medio de un calor suave y con mucha mas rapidez, por una disolucion alcohólica de potasa. Esta disolucion se llena inmediatamente de cristales de nitro fáciles de reconocer.

El ntirato de metilena parece poco soluble en el agua. El alcohol, el espíritu de leña y los cuerpos análogos le disuelven por el contrario con mucha facilidad.

3155. *Oxalato de metilena.* El compuesto de esta clase es el que corresponde al éter oxálico de la serie del alcohol.

Para obtener el oxalato de metilena es necesario destilar una mezcla de partes iguales de ácido sulfúrico, de ácido oxálico y de espíritu de leña. En los recipientes se obtiene un li-

cor espirituoso, que espuesto al aire, se evapora inmediatamente, dejando un resíduo cristalizado en hermosas láminas romboidales. A medida que la destilacion adelanta, aumenta la cantidad de este producto cristalizable. Los licores obtenidos se trasforman en masa al terminar la operacion.

Cuando la destilacion ha concluido se deja enfriar la retorta, y se la añade una parte de espíritu de leña; la mezcla se destila de nuevo y se obtienen los mismos resultados.

A los cristales que provienen de estas dos destilaciones, bien escurridos sobre un filtro, se los purifica fundiéndolos en el baño de aceite para desecarlos, y se los destila sobre el masicot seco, para privarlos del ácido oxálico.

El producto definitivo es el oxalato de metilena puro.

Este cuerpo es incoloro, de un olor análogo al del éter oxálico ordinario; funde hácia los 51° y hierve á los 161°, bajo la presion de 0,761; su cristalizacion se verifica en rombos.

El oxalato de metilena, se disuelve en el agua fria, y se destruye inmediatamente en la disolucion sobre todo en caliente, cambiándose en ácido oxálico y en espíritu de leña.

La disolucion mas reciente y mas neutra de este cuerpo, precipita inmediatamente al agua de cal.

Este cuerpo se disuelve en el alcohol y en el espíritu de leña, mejor en caliente que en frio.

Los álcalis hidratados le destruyen rápidamente y forman oxalatos y espíritu de leña.

Las bases anhidras, al menos el óxido de plomo no le alteran de ninguna manera.

El amoniaco seco le convierte en un producto nuevo que se describirá mas adelante. El amoniaco líquido se conduce con él como con el éter oxálico, y le trasforma en oxámido, en virtud de la siguiente reaccion.

:

$$C^4O_3, H^4C_4, H^2O + Az^2H^4 + C^4H^4, H^4O_2,$$

que demuestra, que toda la metilena del oxalato ha vuelto á pasar al estado de espíritu de leña.

El resultado de los análisis, suministra para la composicion del oxalato de metilena.

8 at. carbono. .	306,10 ó bien	41,18	100,00
6 at. hidrógeno. .	37,50	5,04	
4 at. oxígeno. .	400,00	53,78	
	743,60		

1 at. metilena. .	178,05 ó bien	23,95	100,00
1 at. ácido oxálico.	453,05	60,92	
2 at. agua. . .	112,50	15,13	
	743,60		

3156. *Formiato de metilena.* Cuando se destila el formiato de sosa bien seco, con el sulfato neutro de metilena, se obtiene por resíduo sulfato de sosa, y se desprende formiato de metilena.

Este es líquido, muy fluido, mas ligero que el agua y mucho mas volátil; posee un olor etéreo, y arde como el eter acético. Este cuerpo está formado de :

8 at. carbono. . . .	306,0	40,5
8 at. hidrógeno. . .	50,0	6,6
4 at. oxígeno. . . .	400,0	52,0
	756,0	100,0

1 at. metilena.	178,05	23,5
1 at. ácido fórmico.. .	465,50	61,5
2 at. agua.	122,50	15,0
	766,05	100,0

Acetato de metilena. Este se obtiene facilmente y en abundancia destilando 2 partes de espíritu de leña con una parte de ácido acético cristalizable y una parte de ácido sulfúrico del comercio. El producto obtenido se pone en contacto con una disolucion de cloruro de cálcio, que separa en seguida un licor abundante etéreo y ligero que contiene mucho acetato de metilena.

Cuando todavia contiene un poco de ácido sulfuroso, y de espíritu de leña, se le agita con la cal viva, y se le deja en digestion durante veinte y cuatro horas con el cloruro de calcio que se apodera del espíritu de leña. El acetato de metilena queda puro.

Los resultados del análisis, conducen á una fórmula muy sencilla, $C^3 H^3 O$, ó $C^{12} H^{12} O^4$, la cual se deja descomponer en $H^2 O$, $C^4 H^4$, $C^8 H^6 O^3$, fórmula análoga á la del etér acético ordinario, que da por el cálculo:

12 at. carbono. . .	459.10	ó bien 49,15	100,00
12 at. hidrógeno. .	75,00	8,03	
4 at. oxigeno. . .	400,00	42,82	
1 at. acetato de metilena.	934,10		

1 at. metilena. . . .	178,05 ó bien	19,06	100,00
1 at. ácido acético. .	643,55	68,90	
2 at. agua. . . .	112,50	12,04	
	934,10		

Es digno de notarse que el acetato de metilena es isomorfo con el eter fórmico ordinario, como se advierte en las fórmulas siguientes:

acet. de metil. $C^{12} H^{12} O^{4} = C^{8} H^{4}, H^{2}O, C^{8} H^{6} O^{3}$.
eter fórmico . $C^{12} H^{12} O^{4} = C^{4} H_{8}, H_{2} O, C^{4} H^{3} O_{3}$.

El acetato de metilena ofrece por otra parte, el mismo método de condensacion que el eter acético ordinario, correspondiendo cada átomo de este cuerpo á 4 volúmenes de su vapor. El acetato de metilena es un líquido incoloro etéreo y de un olor muy agradable que recuerda el del eter acético. Hierve á la temperatura de 58° C., y bajo la presion de 0,762. Su densidad es de cerca de 0,919 á la temperatura de 22°. La densidad de su vapor es por el esperimento 2,562, y calculada es 2,5738.

3157. *Benzoato de metilena.* Este benzoato se obtiene destilando 2 partes de ácido benzóico, 1 parte de ácido sulfúrico, y 1 parte de espíritu de leña, y precipitando por el agua el producto de la destilacion. Volviendo á destilar dos ó tres veces el resíduo de la primera operacion con nuevas cantidades de espíritu de leña, se pueden obtener nuevas porciones de benzoato de metilena. Al producto bruto que se obtiene por medio de la precipitacion por el agua, se le lava dos ó tres

veces, se le agita con el cloruro de cálcio, se le decanta, y se le destila sobre el masicot seco. Por último, se le hace hervir hasta que se fije su punto de ebullicion.—Este debe llegar á 188° aproximadamente.

El análisis conduce á la fórmula siguiente :

32 at. carbono. . . .	1224,35 ó bien	71,00
16 at. hidrógeno. . .	100,00	5,80
4 at. oxígeno. . . .	400,00	23,20
	1724,35	100,00

1 at. metilena. . . .	178,05 ó bien	10,33
1 at. ácido benzóico. .	1433,80	83,15
1 at. agua.	112,50	6,52
	1724,35	100,00

Se le puede obtener destilando el hipurato de cal, con el ácido sulfúrico, y con el espíritu de leña.

Por último el benzoato se obtiene destilando simplemente una mezcla de benzoato de sosa, bien seco, y de sulfato neutro de metilena.

El benzoato de metilena es oleoso, incoloro, dotado de un olor balsámico agradable que recuerda el del aceite de almendras amargas. Es más pesado que el agua, y hierve á los 198°, 5, bajo la presion de 0,761.

Este cuerpo no es soluble en el agua, y por el contrario se disuelve muy bien en el espíritu de leña, y en los licores alcohólicos y etéreos.

La densidad de su vapor hace ver, que cada átomo cor-

responde á cuatro volúmenes de vapor, como en el eter benzóico ordinario. Esta densidad es por el esperimento de 4, 717, y por el cálculo de 4,7506.

3158. *Oxicloro-carbonato de metilena.* Cuando se hace llegar espíritu de leña á un balon lleno de cloro-carbónico, la temperatura se eleva mucho, y la reaccion se termina en algunos instantes. Esta reaccion suministra ácido hidroclórico y oxicloro-carbonato de metilena, que se separa bajo la forma de un aceite pesado, cuando el espíritu de leña que se ha empleado contiene un poco de agua. Por la adicion del agua se activa su separacion; y despues por medio de la decantacion se le separa de este líquido. En seguida se le rectifica en el baño maría, sobre un gran esceso de cloruro de cálcio y de masicot, y se le digiere al fin en frio, sobre algunos fragmentos de cloruro de calcio, si se sospecha que conserva un poco de espíritu de leña mezclado.

Los resultados del análisis, dan para su composicion la fórmula siguiente:

8 at. de carbono. . . .	306,04 ó bien	25,9
6 at. hidrógeno. . .	37,50	3,1
2 at. cloro.. . . .	442;64	37,3
4 at. oxígeno. . . .	400,00	33,7
	1186,18	100,0

Este nuevo cuer o se origina pues en virtud de la reaccion siguiente :

$$C^4 H_4, H_4 O + C^4 O^2 Ch^4 = C^4 H^4, H^2 O, C^4 O^3 Ch^2 + Ch^2 H^2.$$

Un átomo de agua que pertenece al espíritu de leña se descompone; su oxígeno se fija sobre el ácido cloro carbónico, para reemplazar al cloro, que se ha convertido en ácido hidroclórico. El nuevo ácido oxicloro carbónico formado de esta manera, y el hidrato de metilena que queda despues de la descomposicion del agua del espíritu de leña, se encuentran precisamente en proporciones convenientes para formar el oxicloro carbonato de metilena.

Este es un líquido incoloro, muy fluido, de un olor penetrante, mas pesado y mas volátil que el agua: arde con una llama verde.

Acido sulfometilico.

3159. *Bisulfato de metilena ó ácido sulfometílico.* Entre las *combinaciones* de metilena hay algunas que son ácidas y que corresponden á los ácidos sulfobínico y fosfobínico.

Cuando se mezcla ácido sulfobínico concentrado y espíritu de leña, se desprende mucho calor y se forma una gran cantidad de bisulfato de metilena. Algunas veces se obtiene este en el estado de cristalizacion, aun por la evaporacion espontánea de la mezcla; pero es muy difícil el reproducir esta cristalizacion siempre que se desea.

Por el contrario, es muy fácil obtener el bisulfato de metilena por medio del sulfato doble de metilena y de barita. Estando esta sal disuelta en el agua, se la añade poco á poco bastante ácido sulfúrico para precipitar la barita con exactitud: la disolucion se filtra y el licor se evapora en el vacío. Cuando esta disolucion ha adquirido la consistencia del jarabe, el sulfato de metilena cristaliza en agujas blancas.

Este cuerpo es muy alterable; en el vacío se destruye con prontitud formando gas sulfuroso. Es muy ácido, se di-

suelve en el agua con facilidad; pero no tan bien en el alcohol. Con todas las bases minerales forma unas sales dobles; estas sales son todas solubles. Cuando se descomponen por el calor las sales alcalinas, producen una gran cantidad de sulfato neutro de metilena.

El sulfato doble de barita y de metilena, cristaliza con una facilidad y una regularidad perfectas.

El de cal es delicuescente.

El de potasa cristaliza en láminas nacaradas: los otros no han sido examinados.

Sulfometilato de barita. Nada hay mas facil que la preparacion de esta sal. Si se añade poco á poco una parte de espíritu de leña á dos partes de ácido sulfúrico concentrado se desprende una gran cantidad de calor, y el licor contien ácido sulfometílico. No hay ningun inconveniente en calentar este líquido hasta la ebullicion; pero el calor que se desprende por la simple mezcla basta perfectamente para producir al nuevo ácido. Tratando el licor dilatado en agua por un lijero esceso de barita, filtrándole para privarle de sulfato de barita, sometiendo el líquido á la accion del gas carbónico, y filtrándole de nuevo, se obtiene el sulfometilato de barita puro y neutro.

El licor se evapora desde luego al baño maría; sobre los bordes de la cápsula, se deposita una pequeña cantidad de sulfato de barita, como si se evaporara el subfobinato de barita. Así muy lejos de evaporarle hasta el estremo por el calor, será necesario desde el momento en que la concentracion se aproxima al punto en que el licor puede producir cristales colocar la cápsula en una caja que contenga cal viva, para que la evaporacion se termine en frio.

El sulfometilato de barita cristaliza inmediatamente en hermosas láminas cuadradas.

Las aguas madres sometidas á nueva evaporacion cristalizan con la mayor facilidad hasta la última gota, produciendo siempre láminas de una gran dimension.

El sulfometilato de barita es incoloro y perfectamente trasparente. Espuesto al aire se eflorece; y en el vacío lo verifica con mayor rapidez todavia y se hace enteramente opaco. Espuesto al calor, decrepita hácia los 100° y se eflorece despues sin fundirse: por un calor mas fuerte se producen ácido sulfuroso, gases inflamables, agua y sulfato neutro de metilena; por resíduo queda sulfato de barita coloreada por algunas señales de carbon; calentándole al aire libre, exhala inmediatamente un vapor que se inflama, y que deja por resíduo sulfato de barita puro.

El análisis de esta sal coincide exactamente con los resultados que se calcularian, segun una fórmula análoga á la del sulfobinato de barita. Aplicada esta al sulfometilato da:

$H^3 + O^6\ C^4\ H^4\ SO^3, + BaO,\ SO^3$; es decir en centésimas.

1 at. sulfato de barita. .	1458,09 ó bien	58,8
1 at. ácido sulfúrico. . .	501,16	20,2
4 at. carbono.	153,04	6,1
6 at. hidrógeno. . . .	37,50	1,5
1 at. oxígeno. . . .	100,00	3,5
4 at. agua.	225,00	9,9
	2411,79	100,0

Combinaciones amoniacales.

3160. Cuando se ponen en relacion con el amoniaco ciertas sales neutras de metilena, ya sea en seco ya redu-

cidas á líquido, se forma una nueva clase de cuerpos análogos á los que se designarán mas adelante bajo los nombres de oxametana y de uretana.

No solamente la oxametilana y la uretilana que corresponden á la oxametana y la uretana han sido producidas con facilidad, sino que tambien se encuentra ademas la sulfometilana que no es conocida en la serie del alcobol.

En todos estos cuerpos desaloja el amoniaco la mitad de la metilena, que vuelve á pasar al estado de espíritu de leña, mientras que uniéndose al amoniaco el resto de los elementos que se emplean, forman el nuevo compuesto.

El nitrato, el benzoato y el acetato de metilena no han producido nada bajo la influencia del amoniaco.

Sulfometilana. Cuando se dirije una corriente de amoniaco seco, sobre el sulfato de metilena puro, este se calienta mucho en breves instantes, y no tarda en convertirse en una masa cristalina blanda que consiste probablemente en una mezcla del sulfato que ha quedado por atacar, y de la materia á que se ha dado el nombre de sulfometilana.

Para obtener esta basta tratar al sulfato de metilena por el amoniaco líquido. Obrando los dos cuerpos hay una accion de las mas vivas y todo el sulfato desaparece. Si el esperimento se hace sobre 8 ó 10 gramas (sobre 160 á 200 granos) de sulfato, el desprendimiento de calor es tan grande y la accion tan repentina, que se advierte lanzar la mezcla convertida en masa fuera del vaso, como por una especie de esplosion.

El líquido que queda despues de la reaccion y que puede mezclarse con el agua, se evapora en el vacío seco, y suministra una cristalizacion de sulfometilana de una hermosura singular. Desgraciadamente este cuerpo es delicuescente, y esto hace dificil la conservacion de los cristales; pero se los

puede reproducir siempre que se desea, y de un gran volúmen, esponiendo los líquidos al vacio seco durante algunas horas.

La sulfametilana se representa exactamente por un átomo de sulfato neutro y anhidro de amoniaco, unido á un átomo de sulfato neutro y anhidro de metilena. O bien por un átomo de sulfato de metilena hidratado unido á un átomo de sulfámido.

Oxametilana. Cuando se dirige una corriente de gas amoniaco seco sobre el oxalato de metilena, se calienta un poco, pero la reaccion no se determina sino cuando se mantiene el oxalato en fusion. En este último caso se le advierte concentrar bien pronto, aun cuando se mantenga su temperatura constante, y por último se trasforma en una masa blanca y cristalina. Volviendo á tratar á este cuerpo por el alcohol hirviendo cristaliza por el enfriamiento ó por la evaporacion en forma de cubos, cuyas facetas son nacaradas, y recuerdan el aspecto de la sustancia estraida del caldo de la carne, por M. Chevreul.

El análisis dá para su composicion la fórmula $C^{12} H^{10}, Az^{2} O^{6}$.

Para concebir la formacion de la oxametilana, es necesario admitir que se produce espíritu de leña, durante la accion del gas amoniaco sobre el oxalato de metilena, como se produce alcohol cuando se hace obrar á este gas sobre el eter oxálico propiamente dicho; admitido esto, se obtiene la ecuacion siguiente:

$$C^{8} O^{6}, H^{8} C^{8}, H^{4} O + 2 Az H^{6} = C^{12} H^{10} Az^{2} O + C^{4} H^{8} O^{2}.$$

2 at. oxalato de metilena	1 at. amoniaco	1 at. oxametilana	1 at. espíritu de leña.

En cuanto á la constitucion racional de la oxametilana, nada hay que añadir á lo que ya se sabe con respecto á la oxametana, cuya naturaleza discutiremos, en el capítulo siguiente.

La oxametilana es soluble en el alcohol hirviendo.

Uretilana. Se ha demostrado solamente, que el clorocarbonato de metilana se conduce como el eter oxicloro carbónico, cuando se le pone en contacto con el amoniaco. En este caso se desenvuelve mucho calor y la materia desaparece se forma mucha sal amoniaco y un producto delicuescente, cristalizable en agujas, que no es otra cosa que la uretilana.

3161. No terminaremos este capítulo sin consignar en él algunas aproximaciones dignas de atencion.

El hidrato de metilena es isomérico con el alcohol.

$C^4 H^4, H^2 O$ $C^8 H^8, H^4 O^2$.

El bicarbonato de metilena lo es tambien con el ácido cítrico ó málico.

$C^4 H^4, H^2 O, C^4 O^4$ $C^8 H^4 O^4, H^2 O$.

El oxalato de metilena con el ácido succínico cristalizado.

$C^4 H^4, H^2 O, C^4 O^3$ $C^8 H^4 O^3, H^2 O$.

El formiato de metilena con el ácido acético.

$C^4 H^4, H^2 O, C^4 H^2 O^3$ $C^8 H^6 O^3 H^2 O$.

El acetato de metilena con el eter fórmico.

$$C^4 H^4, H^2 O, C^8 H^6 O^3 \quad C^8 H^8, H^2 O, C^4 H^2 O^3.$$

El citrato de metilena con el azucar anhidro.

$$C^4 H^4, H^2 O, C^8 H^4 O^4 \qquad C^{12} H^{10} O^5.$$

Ademas de estos casos de isomería se pueden presentar otros muchos que se calcularán facilmente. Aquí no se han citado espresamente sino aquellos que se refieren á los cuerpos muy conocidos, á escepcion del bicarbonato de metilena. Con respecto á este cuerpo, se ha querido fijar la atencion de los químicos sobre la posibilidad de volver á encontrar este curioso compuesto, que gozará probablemente todas las propiedades del azucar de cañas, ó de la de uvas, aunque bien diferente de estas materias por su composicion, y aun por la naturaleza de los productos de su fermentacion.

En efecto, mientras que los azúcares producen al fermentar alcohol y ácido carbónico, el bicarbonato de metilena producirá ácido carbónico y espíritu de leña.

Seria prematuro el tratar de prever cual será el papel útil de las diversas combinaciones que acabamos de describir, pero se puede asegurar que el espíritu de leña, se colocará bien pronto entre las materias comerciales. Es probable efectivamente que este cuerpo nos ofrecerá bien pronto algunas aplicaciones útiles, bien sea por sí mismo, bien por las combinaciones que produce.

CAPITULO VIII.

Hidrogeno bicarbonado *y sus diversas combinaciones.*

En el órden histórico, el exámen de los compuestos que vamos á describir ahora, debiera estar precedido por el de los derivados del espíritu de leña; pero la composicion mas sencilla de la metilena le asigna el primer lugar en la série de los carburos de hidrógeno.

El hidrógeno bicarbonado ha sido estudiado ya (487) de una manera bastante completa, para que nada nos haya quedado que añadir. Las combinaciones de este cuerpo, serán solo el objeto de este capítulo: estas se dividen en muchas séries. En las unas juega al poco mas ó menos el papel de un cuerpo simple; en la mayor parte de las otras afecta el de una base enérgica; por último, á continuacion de este capítulo estudiaremos los compuestos que derivan del hidrógeno carbonado ó de sus combinaciones, y en las cuales no se encuentra ya sin embargo este radical. Es constante que estos últimos cuerpos no figuran aqui sino en virtud de una clasificacion artificial, y que será necesario referirlos ó colocarlos en otros grupos cuando la química orgánica se encuentre mas adelantada.

Hidrogeno bicarbonado.

3162. Designaremos aquí este cuerpo que ya hemos descrito (487) bajo el nombre de hidrógeno carbonado, por el de hidrógeno bicarbonado, que está adoptado mas generalmente, á fin de evitar toda confusion. Como ahora vamos á considerar al hidrógeno bicarbonado en sus combinaciones,

tomaremos para átomo su equivalente que representa cuatro volúmenes. Este contiene pues:

8 at. carbono.	306,08	85,9
8 at. hidrógeno.	50,00	14,1
1 at. hidrógeno bicarbonado.	356,08	100,0

En el artículo espresado (487) donde se tratan espresamente las propiedades del hidrógeno bicarbonado se ha tomado por átomo la cantidad correspondiente á un solo volúmen, pero tomando cuatro volúmenes como lo practicamos aquí, simplificaremos mucho las fórmulas.

Vamos ahora á describir las combinaciones vinarias del hidrógeno carbonado, sus hidratos y los compuestos que de ellos se derivan; por último, sus diversas sales.

LICOR DE LOS HOLANDESES.

COLIOR Y ROBIQUET, *An. de quím. y de fis.*, tom. I, página 337.

MORIN, *An. de quim., y de fis.*, tom. XLIII, pag. 225;

DUMAS, *An. de quím., y de fis.*, tom. XLVIII, pag. 185. y tom. LVI, pag. 145.

LIEBIG, *An., de quim., y de fis.*, tom. XLIX, pag. 182.

VOHLER, *An., de quím., y de fis.*, tom. XXXVIII, página 294; y tom. XL, pag. 97.

3163. Este es un cloruro de hidrógeno bicarbonado, al cual se ha dado poco á propósito, unos nombres que nada justifican, tales como los de eter perclorado etc. Este cuerpo

no sigue en nada las leyes de la formacion de los éteres comunes, y cuando se le coloca en esta série de cuerpos, es porque se dá una importancia exagerada á relaciones insignificantes de algunas propiedades físicas.

El licor de los holandeses, se obtiene haciendo llegar á un valor de 15 ó 20 litros gas olefiante, que se hace pasar á una série de frascos de Woulf. El primero contiene potasa líquida que retiene al ácido sulfuroso, el segundo alcohol que disuelve al vapor de eter; y el tercero agua que á su vez retiene al vapor alcohólico.

Cuando el balon ha recibido por algun tiempo gas olegiante se hace llegar al cloro gaseoso húmedo.

La temperatura se eleva inmediatamente en el balon, y se percibe correr sobre sus paredes, al licor de los holandeses, acompañado de ácido hidroclórico líquido, y de un poco de aceite, que proviene de la accion del cloro sobre el vapor de alcohol, ó del eter contenido tambien en el gas olefiante.

El licor de los holandeses se produce con mucha lentitud cuando los gases estan secos, la presencia de la humedad, favorece mucho su formacion.

Si se quiere preparar una cantidad algo considerable de este licor, és necesario operar sobre la cantidad de hidrógeno bicarbonado que se puede obtener por medio de una quilógrama (2,18 libras) de alcohol, cuando menos. Al licor obtenido se le lava con agua, despues con agua alcalina, y en seguida se le decanta.

En este estado se encuentra algo manchado por un poco de aceite que resulta de la accion del cloro, sobre el vapor de alcohol ó del eter que acompaña al hidrógono bicarbonado. Para purgarle de este aceite se le destila en el baño maría con el cloruro de cálcio seco. Despues se le destila otra vez

con su peso de ácido sulfúrico concentrado: y por último se repite su destilacion con la barita anhidra.

A este licor se le puede obtener tambien por otro procedimiento. Si se hace llegar al gas olefiante sobre el percloruro de antimonio el gas quedará absovido; en este caso se desprende mucho calor. El cloruro adquiere un color moreno, pierde la propiedad de esparcir vapores, y adquiere el olor del licor de los holandeses. Durante el enfriamiento, deja depositar unos cristales trasparentes de protocloruro de antimonio. Cuando se le destila pasa un líquido que se separa en dos capas, de las cuales la superior consiste en licor de los holandeses, y la inferior es una disolucion de protocloruro de antimonio en el mismo licor. Tratando el todo por el ácido hidroclórico concentado, y lavando el resíduo oleoso con el agua, se obtiene el licor de los holandeses en el estado de pureza. En la retorta queda por resíduo protocloruro de antimonio sólido, coloreado en negro por el carbon.

El licor de los holandeses, preparado por uno ú otro de estos procedimientos goza de las propiedades siguientes. Es incoloro, de un sabor algo dulce y aromático, de un olor etéreo particular. Su densidad es de 1,24; la de su vapor de 3,4484. Entra en ebullicion á los 85°, su vapor á la temperatura de 9°, 3, equilibra una columna de mercurio de 0,0626 metros (0,223482 de pié). Este licor es inflamable y arde con una llama verde desprendiendo mucho ácido hidroclórico. Se destila sin la mayor alteracion; las disoluciones alcalinas no le descomponen. Si se hace pasar su vapor al través de un tubo caliente hasta el grado rojo, se descompone y suministra gas ácido hidroclórico é hidrógeno protocarbonado, y se deposita carbon sobre la pared interna del tubo.

Este licor está compuesto de:

8 at. carbono.	306,08 ó bien	24,3
8 at. hidrógeno.	50,00	4,1
4 at. cloro.	885,28	71,6
	1241,36	100,00

El licor de los holandeses es una combinacion muy estable; el ácido sulfúrico concentrado no le altera, y aun se le puebe destilar sobre este ácido, como hemos observado anteriormente. La potasa se halla en el mismo caso, y tambien la barita anhidra.

El potasio en frio, obra poco sobre este licor en los primeros instantes; pero poco á poco la reaccion se desenvuelve y el licor concluye por descomponerse. Esta descomposicion se activa mucho por la accion de un ligero calor, y entonces se produce cloruro de potasio é hidrógeno bicarbonado que se desprende. M. Prajj ha observado que el licor de los holandeses abandonado al sol debajo del agua, se convierte en eter acético y en ácido hidroclórico. La reaccion es muy sencilla, en efecto.

$$C^{16} H^{16} Ch^{8} + H^{8} O^{4} = C^{16} H^{16} O^{4} + Ch^{8} H^{8}$$
$$C^{16} H^{16} O^{4} = C^{8} H^{8}, H^{2} O + C^{8} H^{6} O^{3} \text{ eter acético.}$$

Esta reaccion merece exáminarse de nuevo, y puede conducir á unos esperimentos á propósito para aclarar la naturaleza del licor de los holandeses.

Bromuro de hidrogeno bicarbonado.

Balard, *An. de quim.*, tom. XXXII, pag. 376.

3164. Cuando se hace caer el bromo gota á gota, á un frasco que contenga gas hidrógeno bicarbonado, se convierte repentinamente en una materia de apariencia oleosa, que no es otra cosa que una combinacion de estos dos cuerpos. Esta materia se purifica como el licor de los holandeses.

Este compuesto es líquido, incoloro, volátil, de un olor etéreo y suave. Un calor rojo le descompone en ácido hidrobrómico y carbon. Arde por el contacto de un cuerpo en combustion, produciendo un humo espeso y muy cargado de ácido hidrobrómico.

M. Balard imagina que esta combinacion se produce tambien destilando el agua madre de las salinas que se han teñido de amarillo por el cloro. Si esto es así, y la opinion de M. Balard merece la confianza, seria muy curioso el fijar por el análisis la naturaleza exacta de este cuerpo preparado por estos dos procedimientos.

Ioduro de hidrogeno bicarbonado.

Faraday, *An. de quím. y de fis.*, tom. XVI, pag. 88.

3165. Esponiendo el iodo á la accion directa de los rayos solares en un balon lleno de gas olefiante, ha obtenido M. Faraday unos cristales de un nuevo compuesto que se ha producido poco á poco sin que se haya formado ácido hidroclórico. Purificando este producto por la potasa que separa el esceso de iodo ofrece las propiedades siguientes.

Es incoloro, cristalino, friable, de un sabor algo dulce y de un olor agradable: este cuerpo no conduce la electricidad. Cuando se le calienta entra en fusion y se volatiliza en seguida. Su vapor se condensa en cristales prismáticos ó en tablas. Una temperatura elevada le descompone y separa de él al iodo. Aplicándole á la llama arde y suministra iodo, y ácido hidroclórico.

Es soluble en el alcohol y en el eter; pero no lo es en el agua en los álcalis ni en los ácidos. Entre 150 y 200° se descompone por el ácido sulfúrico concentrado.

Sería de un interés muy grande el someter este cuerpo á un análisis exacto.

Alcohol ó hidroclorato de hidrogeno bicarbonado.

Lowytz, *An. de quim.*, tom. X, pag. 216.
Richter, *Crell An.* tom. II, pag. 211.
Sommering, *Diar. de farm.*, tom. XII, pag. 222.
Graham, *Diar. de farm.*, tom. XV, pag. 105.
Hutton, *Biblioteca univer.*, tom. LIII, pag. 3.
Frabroni, *An. de quim.*, tom. XXX, pag. 222.
Van Marum, *An. de quim.*, tom. XXX, pag. 322.
Chaptal, *An. de quím.* tom. XXXV, pag. 3, tomo XXXVI, pag 113, y tom, XXXVII, pag. 3,
Th. De saussure, *An. de quim.* tom. XLII, pag. 225; y tom. LXXXIX, pag. 273.
Gay-Lussac, *An. de quím.* tom. LXXXVI, pag. 175; y tom. XCV, pag, 311. *An. de quim. y de fis.*, tom. II, pag. 130.

Dubue, *An. de quím.* tom. LXXXVI, pag. 314.
Brande, *An. de quím. y de fis.* tom. VII, pag. 76.
Pajot Descharmes, *An. de quim. y de fis.*, tom. XXIX, pag. 328.
Dumas y Bonllay, *An. de quím. y de fis.*, tom. XXXVI, pág. 294.
Rudberg, *An. de quim y de fis.*, tom. XLVIII, pag. 33.

3166. El *alkohol* ó *alkofol* de donde se ha sacado sucesivamente *alcohol*, es un producto cuyo descubrimiento se le atribuye á Arnauld de Villanueva, químico célebre que vivia en Mompeller en el año de 1300. Es probable sin embargo que se tuvieran algunas noticias de la existencia de este cuerpo antes del referido químico, porque se sabia que tiempo muy atrás hácian uso de los aparatos destilatorios que necesita su preparacion.

Ademas del nombre de alcohol, se han dado á los licores que contiene este producto diversas denominaciones bien conocidas, tales como *espíritu de vino*, *espíritu ardiente, aguardiente*, *etc.*

El alcohol es un producto que se forma constantemente durante el acto de la fermentacion de los licores azucarados. Se le estrae de los licores espirituosos de diversa naturaleza, por medio de una destilacion, y de repetidas rectificaciones que se practican muy en grande sobre los vinos, en la parte del medío dia, y sobre los licores preparados con la patata, en diversos puntos del norte.

Bastará decir aquí que el alcohol puede estraerse del aguardiente, y mejor todavia del espíritu de vino del comercío por diversos procedimientos.

El mas sencillo cosiste en calentar hasta el grado rojo, la

cal apagada, á fin de privarla del agua que contiene, é introducirla mientras todavia se halla caliente, en un alambique ó en una retorta, donde se la deja enfriar perfectamente. Sobre esta cal se vierte un peso igual al suyo de espíritu de vino del comercio, y se abandona la mezcla al reposo durante veinte y cuatro horas. Al cabo de este tiempo se le destila al baño maría con mucha lentitud. El producto obtenido consiste en el alcohol puro. Sin embargo, las últimas porciones que se recogen contienen muchas veces un poco de agua, y deben separarse. Si el espíritu de vino que se ha empleado es demasiado débil, no bastará una sola destilacion para privarle de toda su agua. Entonces se repetirá dos veces la misma operacion. Cuando la densidad del alcohol no cambia ya por nuevas destilaciones sobre la cal, se le puede considerar como puro.

Se puede reemplazar la cal por el carbonato de potasa recien enrojecido, ó bien por el acetato de potasa fundido; pero como estos dos últimos reactivos no ofrecen ninguna ventaja particular, se emplea generalmente el primero cuando se quiere recurrir á la destilacion. El carbonato de potasa puede emplearse de otra manera que ha sido conocida de Reymond-Lulle. Si se pone alcohol hidratado en contacto con el carbonato de potasa seco, este se apodera del agua y se disuelve en ella, mientras que el alcohol deshidratado sobrenada.

Se han probado otros cuerpos, mas ó menos á propósito, para fijar el agua, tales como el yeso seco, la arcilla calcinada, el carbonato y el sulfato de sosa, y se ha observado bien pronto que si bien todos estos cuerpos son á propósito para hacer pasar al alcohol á un grado de concentracion bastante grande, son insuficientes para apoderarse del agua que contiene de una manera absoluta. Los cuerpos mas ávidos de agua

son los únicos que pueden conducir á este último resultado; pero entre estos se cuentan muchos cuyas diversas circunstancias obligan á que se abandone su empleo. Los ácidos sulfúrico, fosfórico y arsénico, por ejemplo, destruyen al alcohol y le convierten en eter. La potasa y la sosa cáustica le alteran manifiestamente, sobre todo cuando la mezcla se halla al contacto del aire. El cloruro de calcio se disuelve en el alcohol casi con tanta facilidad como en el agua; de donde se sigue que este cuerpo, en la destilacion, no abandona al alcohol sino á una temperatura superior á su punto de ebullicion, y á la cual él pierde ya una pequeña parte de agua. Poco hay por lo tanto que esperar del empleo de estos diversos agentes, si no es del último, que sin embargo se emplea muchas veces en vez de la cal viva.

En las diversas destilaciones de que se trata, creemos deber advertir que el alcohol está modificado en su naturaleza íntima, por algunas de las sustancias que se emplean para desecarle. Es muy de creer que esto no influye en nada á su buena calidad, y que el cambio que se observa en su sabor y en sus otras cualidades físicas consiste únicamente en su avidez por el agua, de la cual se le ha despojado completamente.

Creemos ademas, aunque esto no merece mucha atencion, sino en razon al gran número de químicos que lo han advertido en diversas épocas, que el producto obtenido por la destilacion contiene siempre una porcion de la sustancia fija, que se emplea para separar el agua. El alcohol rectificado sobre la cal se dice que retiene una pequeña cantidad de esta sustancia, que basta para comunicarle la propiedad de enverdecer el jarabe de violetas, sucediendo lo mismo con los demas agentes de concentracion: esto es generalmente verdadero. Pero en vez de atribuir esto á una verdadera volatilizacion de estos

cuerpos, es necesario admitir simplemente que esto es causado por ciertas proyecciones de la materia sólida, que se verifican durante la destilacion, y que son difíciles de evitar aun cuando se opere en un alambique.

3167. Se han propuesto otros métodos para rectificar el espíritu de vino, pero no deben considerarse como métodos prácticos. Sin embargo, son muy interesantes, y esparcen bastantes luces sobre las propiedades del alcohol.

Si se introduce en el vacio espíritu de vino, al lado de un vaso lleno de cal viva, el espíritu perderá su agua poco á poco, y se convertirá en alcohol absoluto.

Este resultado se esplica facilmente, porque no teniendo la cal ninguna afinidad con el vapor alcohólico, no puede despojar de él al espacio que ocupa, y este una vez saturado no puede tampoco admitir mas. El agua, por el contrario, se encuentra absorvida por la cal á medida que se evaporiza, y pasa enteramente al estado de hidrato de cal. Este procedimiento es largo y dispendioso, porque una porcion del alcohol se destila, y corre el líquido por las paredes de la campana y sobre la platina de la máquina neumática. No es necesario hacer uso de él si se trata de obtener el alcohol absoluto. Es constante que no se puede emplear el cloruro de calcio en vez de la cal, porque á cierto tiempo absorveria al alcohol y al agua con una facilidad casi igual, de suerte que la operacion se detendria por sí misma antes que el alcohol se hiciera anhidro.

Pajot Descharmes, á quien se debe la primera idea de este procedimiento, empleaba cloruro de calcio, y se contentaba con encerrar debajo de una campana dos vasos, que contenian el uno cloruro y el otro el espíritu que trataba de concentrar. La rectificacion practicada de esta manera es mucho mas lenta, menos completa, y arrastra mayor pérdida de alcohol.

La sustitucion de la cal al cloruro de calcio y el empleo del vacio, son debidos á M. Graham.

Existe un procedimiento muy singular para concentrar el aguardiente y aun el espíritu de vino. Este consiste en colocar estos líquidos en una vejiga, ó en general en una membrana animal. El agua atraviesa poco á poco la membrana, y se evapora mientras que el alcohol se concentra. Aquí se advierte que teniendo la membrana mucha mas afinidad con el agua que con el alcohol, se apodera de esta y se la cede á la atmósfera á medida que la recibe. De suerte que por este medio queda el alcohol despojado de ella. Pero este procedimiento es lento, y produce un alcohol que siempre tiene alguna materia grasa en disolucion, y que por lo tanto es preciso destilarle. M. Sommerig, que ha dado á conocer este método, aconseja que se cubra la vejiga por dentro con una capa ó dos de gelatina. Los que se dedican al contrabando de los espíritus los hacen entrar muchas veces en vejigas llenas hasta la tercera parte, y las ocultan debajo de los vestidos, aplicadas á ciertas partes del cuerpo, cuya forma toman perfectamente. Estos contrabandistas han observado que cuando el espíritu permanece mucho tiempo en estos aparatos, pierde de su volúmen y ganan en la calidad, lo cual se esplica perfectamente por el método de concentracion de que acabamos de hablar.

3168. El alcohol puro es un líquido muy fluido, incoloro, mas movible que el agua, de un olor débil, pero agradable, de un sabor acre y abrasador, que disminuye considerablemente cuando se le trata en agua. Su sabor cáustico consiste, en parte, en que roba el agua á las partes vivas y blandas con quienes se pone en contacto, en las cuales determina la coagulacion, cuando son de naturaleza albuminosa. Por es-

ta causa su inyeccion en las venas produce una muerte repentina, y coagula la sangre. Por esto tambien su accion sobre los tejidos animales llega hasta el punto de quitar la vida á las partes que toca, y su introduccion en el estómago causa la muerte con suma facilidad. Estas acciones venenosas cesan inmediatamente cuando se encuentra dilatado en agua: tomado en pequeña cantidad, escita las fuerzas; pero en cantidad mayor, las destruye y produce embriaguez.

Brodié y M. Orfila han sometido el alcohol á unos esperimentos muy exactos, que han hecho conocer su modo de obrar sobre la economía animal. Inyectado en las venas mata mecánicamente, coagulando la sangre; inyectado en el tejido celular, es absorvido y determina bien pronto la muerte. La sangre se encuentra tambien coagulada al rededor del punto de la operacion. Por último, si se le introduce en el estómago determina tambien la muerte, y entónces ofrece una triple complicacion de fenómenos, debidos á la accion que ejerce sobre la membrana interna del estómago, que se inflama vivamente; á la accion sobre la sangre que se coagula, y por último á la accion sobre el cerebro. Este último empieza siempre por una escitacion del órgano, y se termina, como todo el mundo sabe, por un estado de insensibilidad.

La pesantez específica del alcohol, á la temperatura de 15°, es 0,7919, tomando la del agua por unidad; á 17° es igual á 0,79235; á 20° es 0,791; á 78°,41 es 0,73869. Estas densidades se refieren á la del agua, tomada por unidad á su *maximum* de densidad. Su calor específico, segun M. Despretz, es de 0,52.

No se ha obtenido el alcohol solidificado, aunque se le ha sometido á un frio de 59° bajo 0. Sin embargo, M. Hutton asegura haber llegado á solidificar el alcohol de 0,802, espo-

niéndole á un frio de 79° bajo 0. El alcohol se dividió en tres capas; la inferior era la mas fuerte: M. Hutton la consideraba como formada por el alcohol puro. Esta contenia unos prismas de cuatro caras rectangulares, terminados por unas pirámides de dos ó de cuatro caras. Esta capa del líquido esparcia al aire vapores blancos y un fuerte olor de alcohol. Las dos capas superiores que se podian separar de la precedente, eran amarillas. Estas tres capas se mezclaban al desecarse, y producian una sola de alcohol ordinario. No habiendo podido M. Hutton dar á conocer el procedimiento por el que habia obtenido un grado de frio tan considerable, no ha sido posible volver á repetir este esperimento. Sus resultados parecen tanto mas difíciles de admitir, cuanto que este químico no ha respondido jamás á las objeciones que se le han hecho sobre ellos.

M. Gay-Lusac ha determinado la contraccion que esperimenta el alcohol, partiendo desde su punto de ebullicion; los resultados de sus observaciones se encuentran reunidos en la tabla siguiente, en la cual el volúmen del alcohol, á su punto de ebullicion, se supone igual á 1,000.

Temperatura en grados cent.	Volúmen del alcohol.
78°,4.	1000,0
73,4.	994,4
68,4.	988,6
63,4.	982,5
58,4.	975,7
53,4.	970,9
48,4.	965,3
43,4.	960,0

38,4.	954,4
33,4.	948,9
28,4.	943,6
23,4.	938,6
18,4.	934,0
13,4.	929,3
8,4.	924,5
3,4.	919,9

Segun M. Gay-Lusac, el alcohol hierve bajo la presion de 0 m,76 á la temperatura de 78°,41. Un volúmen de alcohol hirviendo produce 488,3 volúmenes de vapor, evaluando estos á la temperatura de 100°. La densidad del vapor de alcohol es de 1,6133 segun M. Gay-Lussac, ó de 1,6011 calculada segun su composicion. El calor latente del vapor de alcohol es, segun M. Despretz al del agua, como 331,9 á 531.

3169. El alcohol á una temperatura elevada se descompone en productos gaseosos, que debe tender á reducirse á unos volúmenes iguales de hidrógeno, de hidrógeno semicarbonado y de óxido de carbono. M. de Saussure, que ha estudiado esta descomposicion, hizo pasar el vapor de alcohol al través de un tubo de porcelana que se hallaba caliente hasta el grado rojo. La operacion fue ejecutada con tanta lentitud, que duró 14 horas. Sobre las paredes internas del tubo quedaron depositadas algunas señales de carbon. Los productos gaseosos fueron conducidos al través de un tubo largo de vidrio rodeado de hielo, y en aquel tubo se depositó una pequeña cantidad de un cuerpo volátil cristalizado en lentejuelas. Este era sin duda naptalina; estaba acompañada de otro producto fluido y oleaginoso, cuyo color era pardusco, su olor empirreumático y al mismo tiempo análogo al del benjui. La

mezcla de gas de una densidad de 0,586 ó el ácido carbónico entraba cuando mas por 0,005, absorvia 1,22 de su volúmen de gas oxígeno, produciendo 0,8115 de gas ácido carbónico. Así este gas como el hidrógeno bicarbonado, presenta entre el ácido carbónico que forma y el oxígeno que consume, la relacion de 3 : 2 ; que indican sus elementos, las relaciones convenientes para formar agua é hidrógeno bicarbonado.

Cuando se hace pasar una chispa eléctrica al través de una mezcla de oxígeno y de vapor de alcohol, este se inflama y arde con esplosion. El vapor de alcohol exije tres veces su volúmen de oxígeno; produce dos veces su volúmen de ácido carbónico, y tres de vapor de agua. Cuando se inflama el alcohol al contacto del aire, arde toda la superficie del líquido, produciendo una llama prolongada y pálida. Cuando se ponen objetos voluminosos y frios en la llama del alcohol puro, se deposita en estos objetos una cantidad de hollin. El alcohol débil arde con menos facilidad; su llama es azul, menos brillante, y no deposita ninguna fuliginosidad.

Si se hace arder el alcohol por medio de una mecha, al rededor de la cual se halla colocado un hilo de platino vuelto en espiral, y se apaga repentinamente la llama, el hilo de platino queda candente ínterin haya alcohol en la vasija. La combustion del vapor de alcohol continúa, pero incompletamente, y entre el ácido carbónico y el agua se forma ácido acético impuro, que se ha llamado ácido lámpico; este comunica al vapor que se eleva del hilo de platino un olor picante y desagradable.

Cuando se pone negro de platino en contacto con una pequeña cantidad de alcohol, se calienta hasta la incandescencia é inflama tambien al alcohol, que se convierte en agua y en ácido carbónico. Cuando se humedece el polvo de platino

ó se le pone en relacion con el aire cargado de vapor de alcohol, se verifica la combustion á una temperatura mas baja; el oxígeno es tambien absorvido en este caso, y se forma por la oxidacion del alcohol un verde de ácido acético concentrado, cuyos vapores se volatilizan á medida que se forman. Este fenómeno interesante ha sido descubierto por M. Davy; despues de este le ha estudiado Doebereiner con mas cuidado.

Este último químico se ha asegurado de que el ácido acético no era el único producto de la combustion del alcohol bajo la influencia del negro de platino; en esta reaccion ha reconocido la reproduccion de un cuerpo etéreo particular, que describiremos mas adelante bajo el nombre de *acetal*.

M. Liebig ha observado que cuando se ponen en contacto con la potasa los productos de la combustion lenta del alcohol por el negro de platino, se forma un depósito amarillo, cuya naturaleza no es conocida todavía.

El mismo químico asegura que ciertas variedades de platino dividido, como el que se obtiene, por ejemplo, precipitando el cloruro de platino por el zinc, descomponen al alcohol con absorcion de oxígeno, sin producir ni ácido acético ni ácido carbónico. Por esta reaccion se forma un producto gaseoso, nuevo sin duda alguna, pero que no se ha estudiado todavía.

Dejando á un lado todas las circunstancias accidentales de que acabamos de hablar, queda por seguro que el alcohol, bajo la influencia del aire y del nuevo platino, produce agua y ácido acético, que se forman en virtud de la fórmula siguiente :

$$C^8 H^{12} O^2 + O^4 = C^8 H^8 O^4 + H^4$$

cuyas consecuencias principales hemos discutido ya en otra parte.

En vez del negro de platino, se puede emplear el platino menos dividido; pero entonces es necesario tener cuidado de elevar la temperatura hácia los 60 ó 100°.

Cuando se sustituye el oxígeno puro al aire ordinario, el negro de platino determina siempre una viva ignicion. Si se humedece, por ejemplo, el negro de platino con el alcohol, y el polvo húmedo se coloca en un frasco de gas oxígeno, se produce inmediatamente una combustion viva; el polvo se enrojece y lanza chispas en todas direcciones; el alcohol se inflama, y la accion cesa bien pronto por falta de materia alcohólica.

3170. Descomponiendo el alcohol por el fuego, habia establecido ya M. de Saussure la composicion de este cuerpo. Tomando la densidad de su vapor, habia fijado M. Gay-Lusac su peso atómico. Un análisis directo de este líquido, practicado con el óxido de cobre por M. Boullay y yo, y nuestras investigaciones sobre los éteres, han venido á confirmar estos últimos resultados.

El alcohol está formado, pues, de:

8 at. carbono. . . .	306,08	52,67
12 at. hidrógeno. . .	75,00	12,90
2 at. oxígeno. . . .	200,00	34,43
1 at. alcohol. . . .	581,08	100,00

O en otros términos de:

4 vol. hidrógeno bicarbonado.	356,08	61,27
4 vol. agua.	225,00	38,73
4 vol. alcohol.	581,08	100,00

3171. A unas temperaturas bajas no esperimenta el alcohol ninguna alteracion rápida por el contacto del aire, á menos que no absorva cierta cantidad de agua, y se debilite cuando el aire está húmedo. Al mismo tiempo absorve el alcohol un poco de aire, que se le puede espulsar facilmente por la ebullicion. Tambien absorve mas oxígeno que el agua; segun M. de Saussure, toma 0,16 de su volúmen, mientras que el agua solo absorve 0,065.

Una temperatura de 100 ó de 120°, cambia mucho la accion del aire sobre el alcohol. Entonces se advierte la reproduccion de esta combustion lenta de que hemos hablado anteriormente, y que acasiona la formacion del ácido acético. Este ácido se puede formar tambien á la temperatura ordinaria, pero entonces el fenómeno es escesivamente lento.

3172. El alcohol tiene mucha afinidad para con el agua; y cuando se le mezcla con este líquido, se desprende un poco de calor. Si por el contrario se le mezcla con la nieve ó con el hielo machacado, hay una produccion de frio. Cuando se mezcla alcohol anhidro á 0°, con vinagre igualmente á 0°, la temperatura puede descender hasta 37° bajo 0, si la cantidad de nieve que se emplea escede un poco á la que el alcohol puede fundir.

Cuando se mezcla el alcohol con el agua, se produce una contraccion que aumenta poco á poco, hasta que la mezcla se halle compuesta de 100 partes de alcohol, y 116,23 partes

de agua. Segun M. Rudberg, 100 volúmenes de esta mezcla á 15°, contienen 53,739 volúmenes de alcohol anhidro, y 49,836 de agua, que se contraen hasta 3,775 volúmenes, es decir, de 103,775 á 100. Su pesantez específica á 15° es de 0,927. Partiendo de este punto, la contraccion producida por nuevas adiciones de agua debe ser mas débil cada vez, y aun concluye por cambiar en una dilatacion aparente. M. Thillaye ha reconocido hace mucho tiempo, que si se mezcla el alcohol muy acuoso, cuya densidad es por ejemplo de 0,954 á 15°, con un volúmen igual de agua, su pesantez específica asciende á 0,9768. Si el volúmen de espíritu de vino y del agua no cambiáran la densidad de la mezcla sería de 0,9772.

No es menos cierto que el alcohol y el agua se contraen siempre cuando se las mezcla en todas clases de proporciones. Pero si se toma el alcohol que contenga agua, de tal manera que la mezcla esté ya muy contraida, se concibe que añadiendo cierta dósis de agua la contraccion primitiva se debilitará, y aun podrá aparentar una dilatacion.

Todos estos resultados se harán mas patentes estudiando la siguiente tabla calculada por M. Rudberg. Esta está fundada sobre los esperimentos de M. Gay-Lusac, para la riqueza superiores á 30° por 100, y sobre las de Tralles para las siguientes:

Cantidad de alcohol (en volúmenes) contenido en 100 partes.	Contraccion en centésimas de volúmen del licor.	Cantidad de alcohol (en volúmenes) contenido en 100 partes.	Contraccion en centésimas de volúmen del licor.
100	0	50	3,745
95	1,18	45	3,64
90	1,94	40	3,44
85	2,47	35	3,14
80	2,87	30	2,72
75	3,19	25	2,24
70	3,44	20	1,72
65	3,615	15	1,20
60	3,73	10	0,72
55	3,77	5	0,31

Esta tabla manifiesta el màximun de contraccion á 55 del alcohol absoluto para 100 de mezcla; pero M. Rudberg la ha fijado por sus propios esperimentos á 54 de alcohol para 100. Se obtiene, pues:

	En volúmenes.	En peso.	Contienen de oxigeno.	
Alcohol.	54,00	42,91	44,78	1
Agua. .	49,77	49,77	44,25	3
	103,77	92,68		

Es decir, por último, que el alcohol y el agua constituyen un hidrato $C^8 H^{12} O^2 + H^{12} O^6$, y está determinado por esto mismo que su produccion corresponde al máximum de contraccion entre estos dos cuerpos.

En cuanto al valor absoluto de la contraccion, varía con la temperatura. Calculando los esperimentos de Tralles, se encuentran los resultados siguientes:

á + 4°.	3,97
á + 14°.	3,77
á + 17,5.	3,60
á + 37,5.	3,31

donde se advierte que la contraccion disminuye con la temperatura, cuyo resultado es muy facil de prever, porque conviene con la debilidad de la atraccion que debe ocasionar la separacion de las moléculas.

Cuando se mezcla el alcohol con el agua, disminuyen su volatibilidad y la dilatacion que esperimenta por la accion del calor. Pero cuando se destila el alcohol acuoso, la porcion que ha pasado es siempre mas rica en alcohol que la que queda en el vaso destilatorio, y la temperatura á que hierve el licor va ascendiendo poco á poco.

3173. El alcohol disuelve algunas milésimas de azufre. Saturando la disolucion á la temperatura de la ebullicion, deja depositar por el enfriamiento unos pequeños cristales de azufre que son granugientos, brillantes y casi incoloros. Esta disolucion posee un olor epático particular y desagradable. El agua precipita al azufre que contiene. Para obtener una disolucion mas rica en azufre, M. de Lauraguais la verifica de tal manera, que los dos cuerpos se encuentran en el estado de vapor. Para esto se hace hervir al azufre en un vaso destilatorio provisto de un capitel, en el cual se suspende un frasco que contenga alcohol. Por este medio se condensa una disolucion amarilla rojiza que contiene gas hidrógeno sulfura-

do, formado á espensas del alcohol, y que goza la propiedad de precipitar las disoluciones metálicas. M. Lauraguais aprecia en una centésima la cantidad de azufre disuelta por el alcohol en estas circunstancias, valiéndose para ello de un procedimiento muy sencillo.

El alcohol disuelve generalmente al fósforo; este exije para su disolucion 320 partes de alcohol frio, y 240 de alcohol hirviendo. El esceso de fósforo se deposita por el enfriamiento. Saturando esta disolucion y poniéndole en contacto con el aire, aparece luminosa en la oscuridad, sobre todo cuando se la mezcla con el agua. Si se coloca un frasco lleno hasta su mitad de esta disolucion en un vaso que contenga agua á 80°, los vapores alcohólicos cargados de fósforo que se desprenden del frasco antes que el licor entre en ebullicion, producen en la oscuridad una llama débil de muchas pulgadas de altura, pero que no suministra calor.

El cloro es tambien absorvido por el alcohol, pero este se descompone.

De esta descomposicion se forma ácido hidroclórico en abundancia y otros diversos productos que estudiaremos mas adelante. Estos productos son el éter acético, un aceite cloreado, al que he dado el nombre de aceite cloralcohólico; por último, dos cuerpos muy distintos que han recibido los nombres de cloral y de cloroformo.

3174. El bromo ejerce, sin duda alguna, una accion perfectamente semejante á la del cloro; por lo menos se conoce el *bromal* y el *bromoformo*.

Para obtener el bromal hace M. Lowig correr el bromo en el alcohol absoluto. Al momento se manifiesta una reaccion viva y ocasiona un desprendimiento considerable de calor, acompañado de una formacion abundante de ácido hidrobró-

mico. Al frasco en que se verifica la mezcla se juntan otros tres frascos de VVoulf; el primero vacío; el segundo contiene agua, y el tercero una disolucion alcalina. La reaccion no es completa sino despues de haber empleado cerca de 15 ó 20 partes de bromo para una parte de alcohol.

En el frasco vacío se encuentra el bromal, el éter hidrobrómico y una materia cristalina que se considera como bromuro de carbono.

En el frasco donde se ha verificado la mezcla, queda bromal mezclado con aceite bramalcohólico.

Se reunen los productos de estos dos frascos, y se los agita con ácido sulfúrico que separa al bromal. Mas adelante se verá un tratamiento de este género al tratar del cloral, espuesto detalladamente.

El bromal es líquido, incoloro y graso al tacto; mancha el papel, pero la mancha desaparece esponiéndola al aire. Este cuerpo se volatiliza sin alteracion; se disuelve en el agua, y abandonando su disolucion á la evaporacion, suministra unos cristales gruesos de bromal hidratado. Este es muy fusible, y se convierte en líquido aun por el calor de la mano. El bromal anhidro atrae la humedad del aire, y produce unos cristales análogos á los del bromal hidratado. El ácido sulfúrico concentrado roba el agua al bromal hidratado, y reproduce el bromal anhidro. El bromal anhidro disuelve al bromo sin alterarse; tambien disuelve al azufre y al fósforo. Los álcalis anhidros no le alteran, pero los álcalis hidratados le roban el bromo y le convierten en bromoformo; al mismo tiempo se produce un poco de formiato alcalino.

La composicion de bromal anhidro se representa probablemente por $C^8 H^2 O^2 Bz^6$, y la del bromal hidratado por $C^8 H^2 O^2 Bz^6, H^4 O^2$. Los detalles de la historia de este

cuerpo y la teoría de sus reacciones se concebirán mejor estudiando desde luego el capítulo en que trataremos del cloral y del cloroformo. Parece que existe la mas perfecta analogía entre estas sustancias.

No se conoce el iodal, pero se hallará mas adelante la historia del iodoformo.

El iodo es muy soluble en el alcohol, de donde resulta un color moreno. Una disolucion saturada en caliente deja depositar por el enfriamiento unos cristales de iodo pequeños y brillantes. Esta disolucion se enturbia por el agua; precipita al iodo en un color moreno y se descompone gradualmente, sobre todo bajo la influencia del calor. Se forma ácido hidroiódico, y al terminar la operacion esparce el licor un olor etéreo.

Sería de alguna utilidad el someter el alcohol á la accion del iodo á una temperatura de 100°, por ejemplo, y estudiar con cuidado los productos que se forman al mismo tiempo que el ácido hidroiódico.

3175. El potasio y el sodio descomponen al alcohol con lentitud; pero si se hace intervenir al calor, se desprende una gran cantidad de hidrógeno carbonado.

3176. La accion de los ácidos sobre el alcohol es tan notable, que deberá ocuparnos de una manera muy detallada en los artículos sucesivos. Este líquido disuelve á la mayor parte de los ácidos enérgicos, y puede ocasionar tres clases de productos reaccionando sobre ellos.

Unas veces pierde la mitad de su agua, y se convierte en *eter*. Los ácidos sulfúrico, fosfórico, arsénico y fluobórico obran de esta manera.

Otras veces el ácido se apodera del hidrógeno carbonado, y constituye unas sales neutras de esta base. Tal es lo que se verifica con los ácidos hidroclórico, hidroiódico, hidrobrómi-

co, acético, oxálico, benzóico y con la mayor parte de los ácidos.

Otras el ácido se une tambien al hidrógeno bicarbonado, pero de manera que constituye unas sales ácidas que neutralizadas por las bases minerales, forman unas sales dobles particulares. Estas son las sales ácidas de hidrógeno carbonado que se designan bajo los nombres de ácido sulfovínico, fosfovínico y oxalovínico. Los ácidos sulfúrico, fosfórico y oxálico, son efectivamente los únicos que se han combinado de esta manera con el hidrógeno bicarbonado.

Otras veces, en fin, el ácido obra sobre el alcohol como sobre un combustible, cediéndole el oxígeno. Tal es el caso de los ácidos clórico, brómico, crómico, etc.

El ácido sulfúrico anhidro se disuelve en al alcohol puro, y produce inmediatamente un bisulfato de hidrógeno carbonado, que se describirá mas adelante bajo el nombre de ácido etiónico: al mismo tiempo se forma ácido sulfúrico hidratado.

El ácido sulfúrico concentrado desarrolla mucho calor cuando se le mezcla con el alcohol. Entonces se forma tambien un bisulfato de hidrógeno carbonado, pero este constituye el ácido sulfovínico: al mismo tiempo se hidrata mas una parte del ácido sulfúrico.

Si el ácido sulfúrico contenia demasiada agua, no obrará sobre el alcohol por la simple mezcla; pero calentando el licor, la reaccion se determinará y se obtendrá tambien ácido sulfovínico.

Calentando dos partes de ácido sulfúrico concentrado y una parte de alcohol, se obtendrá el producto conocido con el nombre de *eter*, es decir, el alcohol privado de la mitad de su agua.

Calentando tres partes de ácido sulfúrico y una parte de

alcohol, se obtiene tambien el éter; pero entonces se forma mucha cantidad de la materia conocida con el nombre de aceite pesado de vino.

Por último, calentando tres partes y media ó cuatro de ácido sulfúrico y una parte de alcohol, se desprende esencialmente hidrógeno bicarbonado. Tambien en este caso se forma eter y aceite pesado de vino, pero mucho menos que en los casos anteriores.

No se ha estudiado la accion del ácido fosfórico anhidro sobre el alcohol.

El ácido fosfórico hidratado se disuelve muy bien en este líquido, y produce inmediatamente ácido fosfovínico. Este efecto se presenta con mas energía auxiliando la accion por un calor suave. Calentando la mezcla un poco mas, se desprenderá eter.

El ácido arsénico produce tambien eter con el alcohol; pero no se ha demostrado la produccion de un ácido arsénico-vínico.

El ácido fluobórico se halla en el mismo caso.

El alcohol y el ácido nítrico reaccionan con mucha violencia uno sobre otro. Cuando se mezcla el alcohol con un peso igual al suyo del ácido nítrico humeante, se calienta la mezcla con mucha fuerza, y aun puede inflamarse añadiéndola un poco de ácido sulfúrico concentrado. Empleando el ácido nítrico mas débil, y esponiendo la mezcla á un calor suave, no tarda en entrar en ebullicion. Continuando el fuego, la reaccion es tan violenta que puede causar una esplosion. El gas ácido carbónico, el deutóxido de azoe y el eter nitroso se desprenden; en el licor se produce el ácido acético, el ácido oxalhídrico y el ácido oxálico. Este último puede obtenerse en el estado cristalino aunque sea en muy pequeña cantidad.

El alcohol convenientemente dilatado, puede mezclarse

con los ácidos clórico y brómico sin sufrir descomposicion alguna: no se halla en el mismo caso el alcohol anhidro; el ácido brómico le trasforma en eter acético, y queda cierta cantidad de bromo en libertad. El ácido clórico concentrado le trasforma en ácido acético concentrado, sin que se forme ácido carbónico: este esperimento es peligroso de ejecutar, porque la mezcla causa esplosion muchas veces. Cuando se mezcla el ácido clórico con una pequeña cantidad de alcohol, este se inflama y arde á espensas del oxígeno del ácido. Si el alcohol está dilatado en una cantidad mayor de agua, el ácido clórico le convierte en eter acético.

3177. El alcohol y los ácidos producen, por su simple mezcla, otra série de fenómenos reconocidos por M. Chevreul, y sobre los cuales M. Pelouce ha reunido unas observaciones llenas de interés.

El alcohol, el eter, el eter acético, y sin duda muchos líquidos análogos, alteran mas ó menos completamente las propiedades de los ácidos mas poderosos.

Así, el ácido sulfúrico concentrado mezclado con el alcohol puro no obra sobre ningun carbonato neutro, y por el contrario obra sobre el carbonato de potasa, desprendiendo abundantes vapores de ácido acético mezclado con eter acético.

El ácido hidroclórico, disuelto en el alcohol, no obra sobre el carbonato de potasa; descompone la creta, el mármol y los carbonatos de estronciana, de magnesia y de sosa.

El ácido nítrico mezclado con el alcohol no descompone al carbonato de potasa; obra vivamente sobre el carbonato de cal y de estronciana, y con lentitud sobre los de magnesia, de barita y de sosa.

El ácido acético, el ácido tártrico y el paratártrico, disueltos en el alcohol, no descomponen ningun carbonato.

El ácido cítrico descompone al de potasa y al de magnesia, y no obra sobre los de barita, de estronciana y de cal.

El ácido oxálico obra sobre los de estronciana, de cal y de magnesia, y no descompone á los de potasa y de cal.

Estos esperimentos demuestran que un licor alcohólico puede parecer neutro á los papeles y á ciertos reactivos, á pesar que sea muy ácido. Una pequeña cantidad de agua no bastará para hacer aparecer la reaccion ácida, porque si se mezcla una disolucion alcohólica de ácido acético, y una disolucion acuosa saturada de carbonato y de potasa, se precipitará esta última sal sin alteracion.

No se puede dar ninguna esplicacion satisfactoria de estos diversos hechos. Bien se advierte que el alcohol que no conduce la electricidad, forma con los ácidos unas mezclas malas conductoras; pero si esta fuera la única causa que arreglara los fenómenos, no deberia haber jamás accion en ellos, lo cual es contrario á la esperiencia. Es necesario, pues, recurrir á las solubilidades variadas de las materias que se emplean, y ver en estos fenómenos una nueva aplicacion de las leyes de Berthollet.

3178. El alcohol disuelve á los hidratos de potasa y de sosa. En los primeros instantes se disuelven sin alterarse; pero al cabo de algunas horas se verifica una reaccion, el licor se colora en amarillo, y despues va adquiriendo poco á poco un color subido hasta que llega al pardo. El cambio que sufre el alcohol en esta circunstancia no ha sido estudiado. Es cierto que el aire contribuye mucho á este trastorno, pero no sabremos decir si el alcohol y el álcali, puestos al abrigo del aire, no sufrirán la misma reaccion. Se han examinado muy poco los productos que resultan de una accion cuando se verifica al contacto del aire: parece que se forma una re-

sina y ácido acético. El licor no deja depositar carbonato de potasa; y cuando se le evapora, llega á un grado de concentracion en que la sustancia morena se destruye, y forma en la superficie del licor una capa de carbon, bajo la cual se encuentra el hidrato de potasa fundido é incoloro. En este estado contiene la proporcion de agua que constituye su agua de cristalizacion, y se fija por el enfriamiento. Durante la destruccion de la sustancia morena, se forma un poco de ácido carbónico que se une al álcali.

La litina, la estronciana y la cal, aun en el estado de hidratos, no se disuelven en el alcohol sino en pequeña cantidad. Parece, sin embargo, que el alcohol puede constituir con estas bases unas verdaderas combinaciones insolubles; á pesar de esto se hace alcalino, pero la reaccion no es sensible sino despues de la evaporacion de la mayor parte del alcohol. El amoniaco no es absorvido en gran cantidad por el alcohol.

Este líquido disuelve á los sulfuros terrosos y alcalinos. Los grados de sulfuracion mas elevados son los que mejor se desenvuelven en él.

3179. Entre los cloruros, bromuros y ioduros que se disuelven en el agua, hay muy pocos que no sean igualmente solubles en el alcohol. Esta propiedad se aprovecha en el análisis para separar algunos compuestos de este género, por ejemplo, para separar el cloruro de cromo que se disuelve en el alcohol, del cloruro de plomo, que no se disuelve en este líquido. En general, las combinaciones de que se trata son menos solubles en el alcohol que en el agua.

Cuando se trata de producir las llamas coloreadas, se aprovecha tambien esta propiedad disolvente. Con una disolucion alcohólica de cloruro de cobre, se obtiene la llama ver-

de; el cloruro de estronciana produce una llama purpúrea; el cloruro de sodio hace cambiar la llama del alcohol, y la dá un tono lívido.

No solamente el alcohol disuelve estos compuestos binarios, sino que tambien se combina con ellos y juega el mismo papel que el agua de cristalizacion.

Creo que á M. Hellot es á quien se debe la primera observacion de esta naturaleza. Este químico advirtió una verdadera combinacion cristalizable entre el alcohol y el protocloruro de antimonio. Estos compuestos no estan todavía bien estudiados ni bien definidos; pero merecen ciertamente la atencion de los observadores. Presentaremos aquí por lo tanto algunos ejemplos de este género de combinaciones, segun los esperimentos de M. Graham.

El cloruro de calcio seco se combina con el alcohol, y se disuelve en este líquido con un desprendimiento de calor: algunas veces la temperatura se eleva hasta la ebullicion. Esta disolucion espesa, biscosa y trasparente, hierve á los 86°. Cuando está saturada y se la deja enfriar, produce unos cristales laminosos rectangulares. Esponiendo estos cristales al aire, adquieren con rapidez la humedad de la atmósfera. Este compuesto contiene al poco mas ó menos 62 por 100 de alcohol.

El cloruro de zinc seco se une igualmente al alcohol, y forma una disolucion; cuando está concentrada y fria se hace biscosa como un jarabe muy cocido; en este estado empieza bien pronto á depositar unos cristales irregulares, que contienen cerca de 15 por 100 de alcohol.

El cloruro de manganeso se disuelve igualmente en el alcohol con desprendimiento de calor, y el licor concentrado abandona unos cristales que contienen 52 por 100 de alcohol.

M. Graham ha obtenido de las combinaciones del alcohol con los cloruros de magnesio y de hierro unos resultados iguales: es evidente que un gran número de cloruros anhidros gozarán de la misma propiedad.

Bajo este punto de vista, presenta algun interés el estudio de las disoluciones alcohólicas, de los sulfuros y de los cianuros alcalinos. De aquí podrian resultar unos compuestos susceptibles de suministrar algunas reacciones interesantes.

3180. El alcohol se une igualmente á las sales, disuelve con mas ó menos facilidad un gran número de ellas, y forma con algunas unas combinaciones cristalizables, en las cuales juega el papel del agua de cristalizacion. Para obtener semejantes combinaciones es necesario que el alcohol y las sales que se emplean sean perfectamente anhidras. M. Graham ha estudiado algunas combinaciones de este género.

El nitrato de magnesia, por ejemplo, se disuelve en el alcohol en tan grande abundancia, que solo bastan cuatro partes de alcohol frio y dos de alcohol hirviendo para disolver una de nitrato de magnesia. Las disoluciones calientes dejan depositar por el enfriamiento unos cristales nacarados, fusibles, que contienen 73 por 100 de alcohol.

El nitrato de cal se disuelve tambien con mucha facilidad en el alcohol, pero el licor no cristaliza sino ayudado de una temperatura bastante baja. El compuesto se asemeja al precedente, y contiene 41 por 100 de alcohol.

3181. El alcohol es, despues del agua, el disolvente que mas se emplea. Las aplicaciones económicas del alcohol son muy numerosas: dilatado sirve generalmente de bebida; se emplea como disolvente en la preparacion de los barnices; entra en la composicion de los licores que se sirven á las mesas; hace parte de los vinos, de la cerveza, de la sidra y de

todos los licores fermentados. En medicina se le emplea para disolver los principios activos de un gran número de productos, lo cual dá origen á los medicamentos conocidos con el nombre de tinturas.

Jamás se encuentra en el comercio al alcohol en su estado de pureza; pero se le encuentra mezclado con un poco de agua con el nombre de *espíritu de vino*, y tambien se le encuentra mucho mas dilatado, en cuyo caso recibe el nombre de *aguardiente*.

El aguardiente recibe un valor que no siempre es proporcional á la cantidad de alcohol absoluto que contiene, sino que depende en gran parte de su aroma y de los sabores que le son propios. El espíritu de vino, por el contrario, siempre se evalúa segun la cantidad de alcohol que contiene. Las transacciones del comercio y los derechos que cargan sobre los espíritus de vino exigen que se tenga un medio pronto y seguro para fijar la cantidad de alcohol que contiene un licor cualquiera.

Este problema ofreceria alguna dificultad si se tratara de un líquido complexo que contuviera á la vez alcohol, agua y alguna sustancia salina ó azucarada en disolucion. Entonces sería necesario emplear unos métodos que se espondrán mas adelante, cuando se trate del ensayo de los vinos para el alcohol.

Pero cuando se trata de un líquido formado solamente de alcohol y de agua, basta tomar su densidad y temperatura, porque se han construido unas tablas que dan inmediatamente su riqueza.

En otro tiempo se contentaban con unos procedimientos muy imperfectos. Hace un siglo que prescribian, para conocer la riqueza del espíritu de vino, el poner sobre una cuchara

un poco de pólvora, rociarla con aguardiente é inflamarla. Cuando la pólvora ardia, se juzgaba que el aguardiente era de buena calidad; y en el caso contrario, se desechaba. Es claro que una vez quemada la parte espirituosa, dejaba un residuo acuoso, y que por consecuencia la pólvora podia arder ó permanecer intacta con el mismo aguardiente, segun se ponia mas ó menos cantidad de este líquido sobre la pólvora: esta prueba fue abandonada.

Agitando vivamente el aguardiente en un frasco, se forma en la superficie del líquido una série de gotitas, y entonces se dice que el aguardiente hace *perla*. Este carácter pertenece al aguardiente, *prueba de Holanda*, que marca 19° en el areómetro de Cartier, y que contiene cerca de la mitad de su volúmen de alcohol absoluto. Esta variedad de aguardiente ha llegado á ser el tipo al cual se refieren todos los alcoholes comerciales.

Así, se llama *espíritu tres-cinco,* aquel en que tres volúmenes, añadidos á dos volúmenes de agua, componen cinco volúmenes de aguardiente á 19° ó prueba de Holanda.

Espíritu tres-seis, es aquel en que tres medidas añadidas á tres de agua, forman seis de aguardiente á 19°. Este espíritu tres-seis es el alcohol ordinario del comercio que marca 33° en el areómetro de Cartier.

Espíritu tres-siete, es aquel en que tres medidas y cuatro forman siete de aguardiente á 19°.

Estos términos consagrados por el uso deben conocerse.

En Francia el areómetro legal, por medio del cual determinan en la actualidad la cantidad de alcohol de los espíritus ó de los aguardientes, es el areómetro de M. Gay-Lussac, que espresa inmediatamente las centésimas en volúmen de alcohol absoluto, contenido en el licor. El esperimento debe ha-

cerse á la temperatura de 15°. Si la temperatura es mas alta ó mas baja, las tablas de correcciones, calculadas con cuidado, dan inmediatamente el grado real del licor. M. Marozeau ha practicado con él algunos esperimentos, que le han permitido dar las densidades correspondientes á sus diversos grados. Vamos á dar esta tabla, que nos servirá de término de comparacion.

Los grados del alcohómetro espresan las centésimas del volúmen del licor en alcohol absoluto, á la temperatura de 15° centígrado.

Grados del alcohómetro.	Densidad.	Grados del alcohómetro.	Densidad.	Grados del alcohómetro.	Densidad.
0	1,000	34	0,962	68	0,896
1	0,999	35	0,960	69	0,893
2	0,997	36	0,959	70	0,891
3	0,996	37	0.957	71	0,888
4	0,994	38	0,956	72	0,886
5	0,993	39	0,954	74	0,884
6	0,992	40	0,953	74	0,881
7	0,990	41	0,951	75	0,879
8	0,989	42	0,949	76	6,876
9	0,988	43	0,948	77	0,874
10	0,987	44	0,946	78	0,871
11	0,986	45	0,945	79	0,868
12	0,984	46	0,943	80	0,865
13	0,983	47	0,941	81	0,863
14	0,982	48	0,940	82	0,860
15	0,981	49	0,938	83	0,857
16	0,980	50	0,936	84	0,854
17	0,979	51	0,934	85	0,851
18	0,978	52	0,932	86	0,848
19	0,977	53	0,930	87	0,845
20	0,976	54	0,928	88	0,842
21	0,975	55	0,926	89	0,838
22	0,974	56	0,024	90	0,835
23	0,973	57	0,922	91	0,832
24	0,972	58	0,920	92	0,829
25	0,971	59	0,918	93	0,826
26	0,970	60	0,915	94	0,822
27	0,969	61	0,913	95	0,818
28	0,968	62	0.911	96	0,814
29	0,967	63	0,909	97	0,810
30	0,966	64	0,906	98	0,805
31	0.965	65	0,904	99	0,800
32	0,964	66	0,902	100	0,795
33	0,963	67	0,899		

En rigor, se puede reemplazar á las tablas publicadas por M. Gay-Lusac, haciendo uso de la fórmula siguiente, dada por M. Francœur, que permite corregir en general las variaciones debidas á la temperatura.

$$Riqueza. = C + 0,4\ t.$$

C es el grado del areómetro, y *t* la temperatura superior ó inferior á 15°.

Así, estando el alcohómetro á 70°, y la temperatura á 25 se tendrá:

$$Riqueza. = 70 - (0,4 \times 10) = 66.$$

Si el alcohómetro se encuentra á 70°, y la temperatura á 5, se tendrá:

$$Riqueza. = 70 + (0,4 \times 10) = 74.$$

3182. Ademas del areómetro de M. Gay-Lussac, se hace uso en el comercio de un pesa-licores conocido con el nombre de areómetro de Cartier. El uso general de este instrumento ha hecho sus grados familiares no solo entre los comerciantes, sino tambien entre los químicos, que se han servido mucho tiempo de él para apreciar el grado de los alcoholes débiles.

M. Marozeau ha construido igualmente una tabla de correspondencia entre las densidades y los grados del areómetro de Cartier, lo cual hace á este instrumento comparable, al poco mas ó menos, con el alcohómetro. Digo al poco mas ó menos, porque no es muy raro el hallar areómetros de Cartier inexactos en un grado ó cerca de él, y que la mayor parte de ellos, en vez de marcar 0° en el agua destilada, marcan realmente medio grado ó tres cuartos de grado.

Los esperimentos estan practicados á 12°,5 del centígrado.

Grados de Cartier.	Densidades.	Grados de Cartier.	Densidades.	Grados de Cartier.	Densidades.
10	1,000	22	0,916	34	0,845
11	0,992	23	0,909	35	0,840
12	0,985	24	0,903	36	0,835
13	0,977	25	0,897	37	0,830
14	0,970	26	0,881	38	0,825
15	0,963	27	0,885	39	0,819
16	0,956	28	0,879	40	0,814
17	0,949	29	0,872	41	0,809
18	0,942	30	0,867	42	0,804
19	0,935	31	0,862	43	0,799
20	0,929	32	0,856	44	0,794
21	0,922	33	0,851		

3183. Los esperimentos de M. Gay-Lussac han sido practicados con una delicadeza estremada; pero este químico solo ha publicado los resultados relativos al empleo de su alcohómetro centesimal, sin decir las densidades de que ha partido para construirle.

Como se recurre con frecuencia al peso para determinar la riqueza del alcohol, no es estraño el que se desee alguna cosa mas exacta que la tabla ya citada de M. Marozeau. En efecto, en aquella tabla es el alcohómetro el que se ha observado para deducir la densidad, lo cual no presenta una gran exactitud.

M. Tralles, en Berlin, ha publicado en 1811 una continuacion de las tablas sacadas sobre los esperimentos de Gilpin, de lo cual hablaremos mas adelante. Dada la densidad de una mezcla alcohólica, se determina rigurosamente por estas tablas el alcohol absoluto que contiene la mezcla en volúmenes. Estas tablas se consultarán con buen éxito, siempre que se haya tomado la densidad de una mezcla para conocer su riqueza.

TABLA PRIMERA.

Alcohol en centésimas de volúmen.	Densidad del licor á + 15°, 5 cent.	Diferencia entre las densidades.	Alcohol en centésimas de volúmen.	Densidad del licor á + 15°, 5 cent.	Diferencia entre las densidades.
0	0,9991		26	9689	11
1	9976	15	27	0,9679	10
2	8961	15	28	9668	11
3	9947	14	29	9657	11
4	9933	14	30	9646	11
5	9919	14	31	9634	12
6	9906	13	82	9622	12
7	9893	13	33	6609	13
8	9881	12	34	9596	13
9	9869	12	35	9583	13
10	9857	12	36	9570	13
11	9845	14	37	9556	14
12	9834	11	38	9541	15
13	9823	11	39	9526	15
14	9812	11	40	9510	16
15	9802	10	41	9494	16
16	9791	11	42	9478	16
17	9781	10	43	9461	17
18	9771	10	44	9444	17
19	9761	10	45	9427	17
20	9751	10	46	9409	18
21	9741	10	47	9391	18
22	9731	10	48	9373	18
23	9720	11	49	9354	19
24	9710	10	50	9335	19
25	9700	10	51	9315	20

Continuacion de la tabla primera.

Alcohol en centésimas de volúmen.	Densidad del licor á + 15°, 5 cent.	Diferencia entre las densidades.	Alcohol en centésimas de volúmen.	Densidad del licor á + 15°, 5 cent.	Diferencia entre las densidades.
52	9295	20	77	8712	27
53	9275	20	78	0,8685	27
54	0,9254	21	79	8658	27
55	9234	20	80	8631	27
56	9213	21	81	8603	28
57	9192	21	82	8575	28
58	9170	22	83	8547	28
59	9148	22	84	8518	29
60	9126	22	85	8488	30
61	9104	22	86	8458	30
62	9082	22	87	8428	30
63	9059	23	88	8397	31
64	9036	23	89	8365	32
65	9013	23	90	8332	33
66	8989	24	91	8299	33
67	8965	24	92	8265	34
68	8941	24	93	8230	35
69	8917	24	94	8194	36
70	8892	25	95	8157	37
71	8867	25	96	8118	39
72	8842	25	97	8077	41
73	8817	25	98	8034	43
74	8791	26	99	7988	46
75	8765	26	100	7939	49
76	8739	26			

3184. Habiendo sido calculada la tabla precedente para la temperatura de 15°,5 centígrado, es de toda precision el corregir los resultados que se obtienen por otras temperaturas, antes de aplicar la riqueza que espresan. Esto se practica facilmente por medio de la tabla siguiente, que dá los números que es necesario añadir ó restar á la densidad para obtener la densidad correspondiente á 15°,5.

En esta tabla estan corregidas las densidades de la destilacion del vidrio; estas son las densidades absolutas.

TABLA SEGUNDA.

Alcohol en centésimas de volúmen.	Densidad á 15°,55 centígrado	*Números que, añadidos á la densidad, dan á conocer el peso específico del licor, á la temperatura indicada en la columna.*					
		+12,78.	+10.	+7,22.	+4,44.	+1,67.	−1,11.
0	0,9991	4	7	9	9	9	7
5	9919	4	7	9	10	10	9
10	9857	5	9	12	14	15	15
15	9802	6	12	17	21	23	25
20	9751	8	16	23	29	35	39
25	8700	10	21	31	39	48	56
30	9646	13	26	39	51	62	73
35	9583	16	31	46	61	75	89
40	9510	18	35	52	70	87	193
45	9427	19	39	57	76	94	112
50	9335	20	40	60	80	99	118
55	9234	21	42	63	84	104	124
60	9126	22	43	65	86	107	127
65	9013	22	45	67	88	109	130
70	8892	22	45	68	90	112	133
75	8765	23	46	68	91	113	135
80	8631	23	47	70	92	115	137
85	8488	23	47	70	93	116	139
90	8332	24	48	71	94	117	140

Continuacion de la tabla segunda.

Alcohol en centésimas de volúmen.	Densidad á 15,55 centígrado.	*Números que, restados de la densidad, dan la densidad del licor al grado del termómetro indicado en la columna.*							
		18,33 c.	21,11 c.	23,89 c.	26,67 c.	29,44 c.	32,22 c.	35 c.	37,78 c.
0	0,9991	5	11	17	24	32	40	50	60
5	9919	5	11	18	25	33	42	51	62
10	9757	6	13	20	29	37	47	57	68
15	9902	7	15	25	34	43	55	67	79
20	9751	9	19	30	41	53	66	79	93
25	9700	11	24	36	50	63	78	93	109
30	9646	14	28	43	59	75	91	108	125
35	9583	17	33	50	68	86	104	122	141
40	9510	18	37	56	75	94	114	134	154
45	9427	20	40	60	80	101	122	143	164
50	9335	21	42	63	84	106	128	150	168
55	9234	22	43	65	87	109	132	155	173
60	9126	22	44	67	90	113	136	159	183
65	9013	22	45	68	92	115	138	162	187
70	8892	23	46	69	93	117	141	165	190
75	8765	23	46	70	94	119	143	167	192
80	8631	23	47	61	96	120	144	169	194
85	8488	24	48	72	96	121	145	170	195
90	8332	24	48	72	97	121	146	171	196

3185. La tabla siguiente dá las densidades aparentes, tales cual se obtienen inmediatamente pesando el alcohol en un vaso de vidrio, sin hacer correccion para la destilacion de este. Esta tabla es mas cómoda que la precedente, y simplifica los cálculos.

TABLA TERCERA.

Alcohol para centésimas.	Temperatura.					
	+1,11 c.	+1,61 c.	+4,44 c.	+7,22 c.	+10 c.	+12,78 c.
0	9994	9997	9997	9968	9997	9994
5	9924	9926	9926	9926	9925	9922
10	9868	9868	9868	9867	9865	9861
15	9823	9822	9820	9817	9813	9807
20	9786	9782	9777	9772	9768	9759
25	9752	9745	9737	9720	9720	9709
30	9715	9705	9694	9683	9671	9658
35	9668	9655	9641	9627	9612	9598
40	9609	9594	9577	9560	9544	9527
45	9535	9518	9500	9482	9464	9445
50	9449	9431	9413	9393	9374	9354
55	9354	9335	9316	9295	9275	9254
60	9249	9230	9210	9189	9168	9147
65	9140	9120	9099	9078	9056	9034
70	9021	9001	8980	8958	8936	8913
75	8896	8875	8854	8832	8810	8787
80	8764	8734	8721	8699	8676	8653
85	8623	8601	8579	8556	8533	8510
90	8469	8446	8423	8401	8379	8355

Continuacion de la tabla tercera.

Alcohol para centésimas.	Temperatura.					
	+15,56 c.	+18,33 c.	+21,11 c.	+23,89 c.	+26,67 c.	+29,44 c.
0	9991	9987	9981	9976	9970	9963
5	9919	9915	9909	9903	9897	9889
10	9857	9852	9845	9839	9831	9823
15	9802	9796	9788	9779	9771	9761
20	9751	9743	9733	9723	9713	9701
25	9700	9690	9678	9666	9653	9640
30	9646	9633	9619	9605	9590	9574
35	9583	9567	9551	9535	9518	9500
40	9510	9493	9474	9456	9438	9419
45	9427	9408	9388	9369	9350	9329
50	9335	9315	9294	9274	9253	9232
55	9234	9213	9192	9171	9150	9128
60	9126	9105	9083	9061	9039	9016
65	9013	8992	8969	8947	8924	8901
70	8892	8870	8847	8825	8801	8778
75	8765	8743	8720	8697	8673	8649
80	8641	8609	8585	8562	8538	8514
85	8488	8465	8441	8418	8394	8370
90	8332	8309	8285	8282	8238	8214

3186. Por último, en la tabla siguiente se ha dado la cantidad de alcohol absoluto á 15°,5 centígrado, que contiene un licor alcohólico cuya densidad se determina á una temperatura cualquiera, lo que reduce á todos á una unidad comun.

El alcohol está evaluado en centésimas de volúmen, que tendrá el licor si está reducido á 15°,5.

TABLA CUARTA.

Alcohol para centésimas.	Temperatura.					
	+1,11 c.	+1,67 c.	+4,44 c.	+7,22 c.	+10 c.	+12,78 c.
0	9994	9997	9997	9998	9997	9994
5	9924	9926	9926	9926	9925	9922
10	9868	9869	9868	9867	9865	9861
15	9823	9822	9820	9817	9813	9807
20	9786	9782	9777	9772	9766	9759
25	9753	9746	9738	9729	8720	9709
30	9717	9707	9695	9684	9672	9659
35	9671	9658	8644	9629	9614	9599
40	9615	9598	9581	9563	9546	9528
45	9544	9525	9506	9486	9467	9447
50	9460	9440	9420	9399	9378	0356
55	9368	9347	9325	9302	9279	9256
60	9267	9245	9222	9198	9174	9150
65	9162	9138	9113	9088	9063	9038
70	9046	9021	8996	8970	8944	8917
75	8925	8899	8873	8847	8820	8792
80	8798	8771	8744	8716	8688	8659
85	8663	8635	8606	8577	8647	8517
90	8517	8486	8455	8425	8395	8363

Continuacion de la tabla cuarta.

Alcohol para centésimas.	Temperatura.					
	+15,56 c.	+18,33 c.	+21,11 c.	+23,89 c.	+26,67 c.	+29,44 c.
0	9991	9987	9981	9970	9970	9962
5	9219	9915	9909	9902	9897	9889
10	9857	9852	9845	9839	9831	9823
15	9802	9796	9788	9779	9771	9761
20	9751	9743	9733	9722	9711	9700
25	9700	9690	9678	9665	9652	9638
30	9646	9632	9618	9603	9588	9572
35	9583	9566	9549	9532	9514	9495
40	9510	9491	9472	9452	9433	9412
45	9427	9406	9385	9364	9342	9320
50	9335	9313	9290	9267	9244	9221
55	9234	9211	9187	8163	9139	9114
60	9126	9102	9076	0051	9026	9000
65	9013	8988	8962	8936	8909	8882
70	8892	8866	8839	8812	8784	8755
75	8765	8738	8710	8681	8652	8622
80	8631	8602	8573	8544	8514	8483
85	8488	8458	8427	8396	8365	8333
90	8332	8300	8268	8236	8204	8171

Cuando se hace uso de estas diferentes tablas, es necesario no perder de vista que el alcohol está evaluado en volú-

men. Por medio de su densidad se pueden encontrar los pesos correspondientes.

Existen unas tablas planteadas por Gilpin, que dan el alcohol en peso; pero ha tomado en ellas como tipo el alcohol de una densidad de 0,825, y no el alcohol absoluto. Para servirse de ellas será necesario un pequeño cálculo para conocer la cantidad de alcohol absoluto que representa el tipo, y en este caso no ofrecen ninguna ventaja sobre las tablas precedentes.

Eter.

Duamel y Grosse, *Mem. de la academia de ciencias*, año de 1734, pag. 41.
Elellot, *Mem. de la acad. de ciencias*, año de 1735, página 237, y año de 1739, pag. 62.
Cadet, *Mem. de la acad. de ciencias*, año de 1774, página 524, y año de 1780, pag. 274.
Furcroy y Vanquelin, *An. de quim.*, tom. XXIII, página 203, y tom. XXIX, pag. 281.
Laudet, *An. de qnim.*, tom. XXXIV, pag. 289.
Bussy, *Diar. de farm.*, tom. X, pag. 202.
Th. de Saussure, *An. de quim.*, tom. LXII, pag. 235, y tom. LXXXIX, pag. 273.
Gay-Lussac, *An. de quim.*, tom. XCV, pag. 311, y *An. de quim. y de fis.*, tom. II, pag. 98.
Berthollet, *Mem. de la academia de ciencias*, 1785, y *An. de quim. y de fis.*, tom. I, pág. 426.
Desfosses, *An. de quim. y de fis.*, tom. XVI, pag. 72.
J. Dumas y Boullay, *An. de quim. y de fis.*, tom. XXXVI, pag. 294.

SERULLAS, *An. de quim. y de fis.*, tom. XXX, pag. 253.
HENNELL, *An. de quim. y de fis.*, tom. XLIX, pag. 190.
LIEBIG, *An. de quim. y de fis.*, tom. LV, pag. 113.
MITSCHERLICH, *An. de quim. y de fis.*, tom. LVI, página 343.

3187. Las primeras recetas para la preparacion del eter fueron dadas en 1540 por Valerius Cordus, que le habia dado el nombre de aceite de *bitrilo dulce;* pero no se puede dudar que esta denominacion engañosa nos ha hecho confundir muchas veces el verdadero eter, que no es oleoso con el sulfato de hidrógeno carbonado, que tiene toda la apariencia de un aceite; de suerte que el verdadero eter permanecia desconocido. Dos siglos despues Frobenius, químico de poca nombradía y que se consideraba como un pseudónimo, manifestó su existencia y reemplazó su nombre con el de eter.

Todo el mundo conoce las propiedades físicas y tan curiosas del eter; por lo tanto, no es de admirar que cuando apareció nuevamente hácia el año de 1720, fuera cogido con cierto entusiasmo. El producto etéreo de Frobenius fue bien pronto imitado por un inglés, llamado Godfrey Haenkwitz, y despues en Francia por Grosse. Newton, que conocia este cuerpo, habia indicado el modo de prepararle por medio del alcohol y del ácido sulfúrico; y á pesar de esta indicacion, costó mucho trabajo en Francia el hallar el procedimiento conveniente para obtener el eter. Por lo regular se ponia una cantidad demasiado grande de ácido ó demasiado pequeña, y no se sabia separar el eter del esceso de alcohol; en fin, siempre se intentaba desvirtuar la mezcla por la adicion de algun aceite esencial ó de cualquier otro ácido, tomando por verdad la descripcion engañosa de Frobenius: *paratur ex sale vola-*

tili urinoso, plantarum phlogisto, àceto valdè subtili; per summam fermentationem cunctis subtilissime resolutis et unitis.

Grosse aconsejó en 1734 el destilar con precaucion una parte de ácido sulfúrico y dos partes de alcohol; desechar el primer producto y separar el segundo que contiene eter. Despues de haber separado el eter, por medio del agua, de este producto, destilaba el último á un calor muy suave con el carbonato de potasa. En este antiguo procedimiento se reconoce facilmente, á escepcion de la dósis, el que se emplea en la actualidad.

3188. El eter puro es incoloro, muy fluido, de un olor particular, fuerte y penetrante, de un sabor desde luego acre, abrasador, algo dulce, y despues fresco. No ejerce ninguna reaccion ácida ni alcalina; no conduce la electricidad, y refracta con mucha fuerza la luz.

El eter es uno de los líquidos mas volátiles. Hierve, segun M. Gay-Lussac, á la temperatura de 35°,6 bajo la presion de 0,76. Esta volatilidad se manifiesta cuando se vierte eter sobre la mano, porque se evaporiza con rapidez, produciendo un frio que se hace muy considerable avivando un poco la evaporacion. En efecto, si se rodea la bola de un termómetro con un pedazo de coton, y se le agita vivamente al aire despues de haberla humedecido con eter, la temperatura desciende mucho mas baja del grado 0.

Su tension se aproxima mucho á la del agua, cuando se comparan estos dos líquidos á una distancia igual del punto de ebullicion. Este hecho, reconocido por M. Datton, le condujo desde luego á establecer que todos los líquidos volátiles estaban sometidos á la misma ley, lo cual no ha sido confirmado.

El volúmen del eter esperimenta, por la accion del calor, unas variaciones mayores que las del alcohol. M. Gay-Lussac ha consignado los resultados de sus observaciones sobre este punto en la tabla siguiente, en que el volúmen del eter, tomado á su punto de ebullicion, se supone igual á mil.

35,66.	1000
30,66.	991,9
25,66.	983,8
20,66.	975,8
15,66.	968,2
10,66.	960,9
5,66.	953,6
0,66.	948,0
— 4,33.	941,3
— 9,33.	934,5
—14,33.	928,0
—19,33.	922,0

Cuando se calienta el eter hasta los 35°,6, entra en ebullicion y desaparece enteramente sin alterarse. El vapor que se forma es denso; reducida su densidad por el cálculo á 0° y 0,76, es igual á 2,575. Esta circunstancia, la inflamabilidad y la gran volatibilidad de eter esplican facilmente los grandes accidentes que esta sustancia ha ocasionado muchas veces.

En efecto, cuando se vierte eter en una habitacion, esparce abundantes vapores que por su deusidad ocupan la parte inferior de aquel sitio; si por casualidad se halla próxima una chimenea encendida ó se introduce una luz en la parte baja de la habitacion, los vapores pueden inflamarse y pro-

pagar el incendio hasta las mismas vasijas que contengan al eter y se hallen destapadas. En semejante caso, es necesario conservar bastante serenidad para taparlas inmediatamente.

Si los frascos son voluminosos y se quiebran, inflamándose al mismo tiempo, no hay medio de evitar los peligrosos accidentes que pueden sobrevenir. Numerosos incendios y multitud de víctimas atestiguan estos peligros y la necesidad que hay de tomar precauciones preventivas. La mas sencilla y natural consiste en conservar el eter en frascos de un pequeño volúmen, por ejemplo, de un cuartillo, y manejarle siempre lejos de todo cuerpo inflamado.

Si se hace descender la temperatura del eter hasta los 31° bajo 0, empieza á cristalizar en láminas blancas y brillantes; y á los 44° bajo 0 forma una masa sólida, blanca y cristalina. Fourcroy y Vauquelin, que han practicado este esperimento, comparan los cristales á los de clorato de potasa ó de ácido benzoico. M. Thenard, por su parte, asegura que el eter no se congela ni á los 50° bajo 0, y M. Bussy no ha podido solidificarle sometiéndole á un frio producido por la evaporacion del ácido sulfuroso que corresponde á 57° bajo 0. Sería necesario verificar este hecho por nuevos esperimentos, porque es muy dificil esplicar el error en que pueden haber caido Fourcroy y Vauquelin.

3189. Si se hace pasar el eter en vapor al través de un tubo de porcelana, caliente hasta el grado rojo, se descompone completamente, y dá al poco mas ó menos los mismos productos que el alcohol. Segun la composicion del eter, se advierte que tiende á producir dos volúmenes de óxido de carbono, cuatro volúmenes de hidrógeno protocarbonado, y un volúmen de hidrógeno bicarbonado. Pero los resultados de la esperiencia son un poco mas complicados. En el tubo se ob-

tiene una señal de carbon, y en el recipiente se condensan 2 por 100 de un aceite moreno, que es en parte biscoso y en parte laminoso y cristalino. La parte cristalina es soluble en el alcohol, mientras que la parte biscosa solo se disuelve en el eter. Los gases consisten en una mezcla de gas hidrógeno protocarbonado y bicarbonado, de gas óxido de carbono, y de algunas señales de gas ácido carbónico.

Este esperimento, practicado con mucho cuidado por M. Th. de Saussure, habia ilustrado mucho sobre la naturaleza del eter; pero su composicion ha sido enteramente aclarada por los siguientes análisis.

El eter se inflama facilmente y arde con una llama blanca y fuliginosa, sin dejar residuo. Su vapor, mezclado con diez veces su volúmen de gas oxígeno, arde con una esplosion violenta cuando se le somete á la accion de una chispa eléctrica; por esta reaccion quedan absorvidos seis volúmenes de gas oxígeno, y se producen cuatro volúmenes de gas carbónico. Si el gas oxígeno contiene mas del tercio de su volúmen de eter, la combustion es incompleta. Cuando se hace pasar la chispa eléctrica al través de una mezcla de aire y de eter en las mismas proporciones, la detonacion no se verifica y la mezcla queda intacta.

Cuando se hacen caer en un frasco da gas oxígeno algunas gotas de eter, el vapor que se produce inmediatamente, aun á la temperatura ordinaria, basta para constituir una mezcla esplosiva.

Combinando estos resultados, observados por M. Th. de Saussure, con la densidad del vapor de eter, habia ya establecido Gay-Lussac la verdadera naturaleza de este cuerpo, que se confirmó despues analizándole por medio del óxido de cobre. Este cuerpo está formado de:

8 at. carbono. . .	306,08	65,3
10 at. hidrógeno. . .	62,50	13,3
1 at. oxígeno. . .	100,00	21,4
1 at. eter. . . .	468,58	100,0

O en otros términos de:

1 at. hidrógeno bicarbonado.	256,08	75,9
2 at. agua.	112,20	24,1
1 at. eter.	368,28	100,0

Cada átomo de eter representa cuatro volúmenes de vapor. La fórmula racional de este cuerpo $C^8 H^8, H^2 O$, demuestra en seguida que contiene la mitad menos agua que el alcohol.

3190. Se han practicado pocos esperimentos exactos relativamente á la accion del eter, sobre los diversos agentes químicos. Vamos á recordar los principales resultados, esponiendo el eter al contacto del aire y de la luz; en unos frascos que se abren de tiempo en tiempo, por ejemplo, se altera poco á poco, absorve el oxígeno, y se convierte gradualmente en ácido acético y en agua. Este cambio se verifica con mayor prontitud cuando se hace hervir simplemente el eter al contacto del aire. La presencia del ácido acético no se observa inmediatamente, porque se combina con el eter que se encuentra por descomponer, y produce eter acético; pero cuando este cambio se halla algo adelantado, el eter ofrece una reaccion ácida.

Parece, pues, que es dificil conservar el eter sin que se forme eter acético ó ácido acético. No tenemos las luces suficientes sobre las condiciones precisas de las alteraciones que el eter esperimenta por la accion lenta del aire. Como es dificil distinguir el eter acético del eter sulfúrico, no es facil tampoco determinar inmediatamente las circunstancias de su produccion. Sería necesario poner en unos vasos llenos de gas oxígeno al eter seco y al eter húmedo, y estudiar los productos que suministran despues de algun tiempo de contacto.

Diremos algunas palabras acerca de una sustancia que M. Gay-Lussac ha notado al examinar el eter puro, que habia permanecido en un frasco, á quien llenaba completamente, y que se habia abierto de tiempo en tiempo. Su densidad habia aumentado, y cuando se le evaporaba dejaba por residuo un licor ácido. Durante esta operacion, su punto de ebullicion ascendia gradualmente desde 35°,6 á 55°,6. El residuo se disolvia en el agua en todas proporciones, y estaba dotado de un olor misto de eter sulfúrico y de eter acético ; poseía un olor abrasador, acre y persistente, y contenia ácido acético. El ácido sulfúrico concentrado separaba de él algunas gotas de un aceite claro, fluido á la temperatura ordinaria, y de un sabor muy acre. Cuando se añadia á este residuo un poco de ácido hidroclórico, y despues ácido sulfúrico concentrado, y se hacia enfriar la masa , se separaban de ella unos copos blancos, que se fundian á 65° como la cera. Esta sustancia podia ser destilada como el agua, y despues de esta operacion cristalizaba en prismas. Su olor era etéreo, su sabor abrasador, y se disolvia facilmente en el eter. El agua disolvia una pequeñísima cantidad de esta sustancia, y tomaba su sabor y olor. Vertiéndola sobre una lámina metálica caliente, se eva-

poraba y dejaba un pequeño residuo carbonoso. Colocándola en el fondo de un pequeño tubo, y poniendo despues algunos fragmentos de vidrio, despues de barita, esponiéndola á la accion del calor, hacia esplosion y quebraba el tubo en mil pedazos, lo que indica que contenia cloro en gran abundancia, porque en este caso se conducia lo mismo que el cloral. La potasa la disolvia, y calentando la disolucion se formaba cloruro de potasio.

3191. El cloro gaseoso puro destruye al eter inmediatamente, produciendo una llama roja, haciendo esplosion y depositando un residuo de carbon. Basta hacer caer algunas gotas de eter en un frasco que contenga cloro, para que se presenten estos fenómenos. Cuando el cloro está mezclado con ácido carbónico, puede admitir por algunos instantes al vapor de eter sin que se inflame la mezcla, á no ser por el contacto de la llama del otro cuerpo encendido; en este caso se produce una ligera detonacion, acompañada de un depósito de carbon. Este depósito es mas considerable, si despues de haber inflamado al eter se le introduce en el cloro, donde continúa ardiendo.

El cloro es absorvido por el eter, y se trasforma en un aceite análogo al aceite cloralcohólico, de que hablaremos mas adelante; pero, sin embargo, no hay una razon para confundir estos dos productos, como se ha hecho algunas veces.

Para tratar al eter por el cloro, es necesario enfriarle para que no produzca una inflamacion cada burbuja de cloro que se introduzca en él. Es necesario, pues, rodear el frasco de hielo; pero á medida que el eter se carga del producto de la reaccion, esta disminuye de intensidad y se puede retirar el hielo hácia el fin de la operacion: entonces debe rodearse el frasco, que contiene la materia, de agua caliente. En este

caso se forma una gran cantidad de ácido hidroclórico, y un producto oleoso que permanece disuelto en un esceso de eter.

Se agita la materia con el agua, y despues se le hace hervir hasta que se fije su punto de ebullicion; por último se la destila.

Segun M. Liebig, esta sustancia hierve á 139°; su densidad es igual á 1,611. Es de un aspecto oleoso, aromática, insoluble en el agua y en las disoluciones alcalinas, que no la pueden atacar. Resiste en frio á la accion del ácido sulfúrico concentrado, y esta propiedad la distingue del aceite que proviene de la accion del cloro sobre el alcohol.

Mezclada con una disolucion alcohólica de potasa, suministra una gran cantidad de cloruro de potasio. Añadiéndole agua se deposita una sustancia oleosa y aromática, que parece distinta; todo esto reclama nuevas investigaciones.

El eter disuelve muy bien al bromo, y se apodera de este cuerpo cuando se halla disuelto en el agua, tomando un color rojo amarillento. En el primer instante el bromo se disuelve en el eter sin alterarle; pero una disolucion de bromo en el eter, abandonada á sí misma durante algunos dias, pierde su color; entonces contiene ácido hidrobrómico y una combinacion etérea de bromo.

El iodo se disuelve igualmente en el eter, y en la disolucion, que es morena, se forma poco á poco ácido hidroiódico, y probablemente alguna otra sustancia que no ha sido reconocida.

El azufre se disulve en pequeña cantidad, pero facilmente, en el eter aun en frio. La disolucion es incolora; su olor y sabor recuerdan los del hidrógeno sulfurado. Contienen cerca de 0,013 de azufre, y puede mezclarse con una pequeña cantidad de agua, sin que este cuerpo se deposite. Esta

disolucion espuesta al aire se acidifica, y por la evaporacion deja al azufre bajo la forma de agujas.

El eter disuelve cerca de 2,66 por 100 de su peso; la disolucion es incolora y luminosa en la oscuridad; se acidifica por la accion del aire, y abandona al fósforo cuando se la mezcla con el agua ó con el alcohol. Si despues de haber destilado la mitad del eter se deja enfriar el residuo, el fósforo se deposita en forma de cristales. Esponiendo á la luz solar esta disolucion, se enturbia y deja depositar unos copos rojos. Cuando tiene un esceso de fósforo, presenta un color rojo por sí misma.

3192. El eter se disuelve en cierta cantidad de agua. Nueve partes de esta disuelven una de eter. La disolucion pierde su eter por medio del calor. Recíprocamente, el eter disuelve tambien al agua en pequeña cantidad, de tal manera que el eter que ha sido agitado con el agua, contiene una pequeña parte de este líquido, del cual se le purga agitándolo con el cloruro de calcio.

El eter no se combina con una cantidad pequeña de ácido sulfúrico; pero mezclando estos dos líquidos en partes iguales, se verifica la combinacion, y la mezcla adquiere un color negro. Por la destilacion produce esta mezcla aceite dulce de vino, gas olefiante, ácido acético, ácido sulfuroso y agua, dejando por residuo un cuerpo que al principio es resinóideo, y despues carbonoso.

El eter y el ácido nítrico se descomponen en caliente, produciendo ácido carbónico, ácido acético y ácido oxálico.

El eter se mezcla en todas proporciones con el alcohol, al cual comunica su sabor y olor; la presencia del alcohol se manifiesta en que la densidad del líquido es mas grande, y el punto de ebullicion se encuentra mas elevado. En medicina

se emplea, bajo el nombre de licor de Hoffmann, una mezcla de dos partes de alcohol y una parte de eter.

Los álcalis solo ejercen una accion muy débil sobre el eter; pero si se opera bajo la influencia del aire, determinan, sobre todo por medio de un ligero calor, la formacion de ácido acético que se une con el álcali. Cuando se trata el eter en vaso cerrado, por el hidrato de potasa ó de cal, toma un olor desagradable y disuelve una pequeña cantidad de álcali.

El gas amoniaco es absorvido en abundancia por el eter.

El potasio y el sodio se oxidan lentamente en el eter, desprendiendo gas hidrógeno, ó mas bien un gas que no se ha estudiado de un modo conveniente.

El cloruro de oro se disuelve perfectamente en el eter, y tanto, que aun se apodera de él en su disolucion acuosa. Esta propiedad se emplea en el análisis para separar al cloruro de oro de los otros cloruros que el eter no puede robar al agua. Desde el año de 1785 Hellot se ha servido de ella para separar al oro del zinc. El cloruro de hierro y el sublimado corrosivo gozan tambien de esta propiedad, y pueden ser, como el cloruro de oro, separados del agua por el eter.

Tambien disuelve á ciertas sales metálicas, entre las cuales solo citaré al nitrato de mercurio, que puede robar el eter á una disolucion acuosa de esta sal, con tal que contenga un esceso de ácido. Esta disolucion, obtenida por Cadet y Lassone, era conocida bajo el nombre de *eter mercurial*.

3193. El eter sulfúrico se emplea con frecuencia en medicina, ya sea en el estado de pureza, ya mezclado con el alcohol. En este último caso se le distingue bajo el nombre de *licor ó gotas de Hoffmann*.

Tambien se hace un uso frecuente del eter como disolvente, en el análisis de las sustancias vejetales ó animales.

Disuelve muchas sustancias de naturaleza grasa ó resinosa, á las cuales no ataca bien el alcohol, y no tiene accion sobre otros productos que el alcohol puede disolver.

En general, las materias muy hidrogenadas se disuelven mejor en el eter que en el alcohol, y mejor en el alcohol que en el agua; lo contrario se verifica en los compuestos orgánicos muy oxigenados.

3194. *Preparacion del eter.* La preparacion del eter consiste en destilar una simple mezcla de alcohol y de ácido sulfùrico, y en purificar el producto que se obtiene por el agua, los álcalis y una nueva destilacion. Se ha observado hace mucho tiempo que el ácido sulfúrico no queda desnaturalizado por este tratamiento, y por lo tanto se ha buscado el medio de sacar de él un partido mas ventajoso. Cadet habia indicado, por ejemplo, el añadir sobre el ácido que queda en la retorta despues de la primera destilacion, una cantidad de alcohol igual á la primera, y volver á empezar la operacion; pero la esperiencia probó bien pronto que debia desecharse este procedimiento, porque el ácido se alteraba á una temperatura demasiado alta hácia el fin de la primera destilacion.

M. Boullay aconseja un método mas á propósito, que se adopta generalmente. Este consiste en añadir el alcohol á la mezcla, á medida que se forma el eter, y este procedimiento debe servir de base á todo cuanto se ensaya para hacer la preparacion del eter mas segura y económica. Cuando discutamos mas adelante la teoría de la eterificacion, veremos cómo este método permite el convertir con el mismo ácido una cantidad infinita de alcohol en eter. A peser de estar perfeccionado este procedimiento, hasta este punto no se ha practicado en grande, al menos que yo sepa; voy á describir los aparatos puestos en uso para la estraccion del eter.

3195. La preparacion de eter, tan sencilla en sí misma, exige sin embargo algunas precauciones que vamos á indicar. Se mezclan partes iguales de ácido sulfúrico concentrado y de alcohol rectificado á 36°. El calor que se desenvuelve en el momento de la mezcla, seria bastante para determinar la rotura de los vasos; por lo tanto debe añadirse el ácido en pequeñas porciones, y agitar fuertemente la mezcla á medida que se hace esta adicion. Cuando el calor es demasiado fuerte se deja reposar la mezcla, y despues se empieza la operacion de nuevo. Cuando ya se ha añadido la mayor parte del ácido, se deja de adicionar este, y se reserva cierta cantidad para volver á calentar la mezcla al tiempo de proceder á su destilacion. Es muy ventajoso en efecto, el dejar reposar la mezcla hasta el dia siguiente.

El aparato se puede componer de una retorta provista de una alargadera y de un matraz tubulado y de cuello largo. La retorta se coloca sobre un baño de arena, y el matraz en una cubeta llena de agua que se renueve constantemente. En el matraz, y por su tubuladura se introduce un sifon destinado á estraer el eter que se condensa, y á conducirle á los frascos que se hallan dispuestos de antemano.

Se añade á la mezcla la última porcion de ácido y el todo se vierte en la retorta. La tubuladura de esta, tiene un tubo en ese, cuyo brazo inferior terminado en punta casi capilar se introduce hasta los dos tercios de la altura del liquido. Este se calienta hasta que se manifieste un ligero estremecimiento; entonces se retira el fuego, y restablece la ebullicion poco á poco, y sin sobresaltos. A esta época se ponen algunos carbones encendidos, y se mantiene una ebullicion regular. Como el aparato se encuentra perfectamente cerrado, siempre que se desenvuelven algunos vapores mas de los

acostumbrados, refluye sobre el líquido condensado la dilatacion interior, y le hace salir por el sifon, cuya circunstancia permite fraccionar los productos. Cuando se ha recogido en el recipiente un litro (cerca de 2 cuartillos), se añade por el tubo en ese, una cantidad igual de espíritu de vino. Como la estremidad del tubo está afilada, el alcohol corre con mucha lentitud y la mezcla no se enfria sensiblemente. La ebullicion y eterificacion continuan y el licor contenido en la retorta tiene siempre las mismas propiedades de ácido y de alcohol.

Cuando se añade de esta manera una cantidad de espíritu de vino igual á la que entraba en la mezcla primitiva, se abandona la operacion á sí misma, y basta sostener el fuego durante algunas horas. Cnando se perciben abundantes vapores blancos, que enturbian la trasparencia de los vasos, se retira el fuego, porque calentando estos vapores mucho las paredes de las vasijas, no pueden condensarse en ellas. A este tiempo la alargadera se cubre de pequeñas gotitas de aceite pesado de vino, que corre en forma de estrias por las paredes de la alargadera sin mezclarse con lo restante del producto. La aparicion de este aceite indica que es ya inutil llevar mas adelante la operacion; el calor del humo basta para formar el poco eter que queda por obtener.

3196. La totalidad de los productos se divide ordinariamente en tres porciones; la primera poco eterizada no contiene en algun modo sino el alcohol que se volatiliza antes de haber sufrido la reaccion del ácido sulfúrico; la segunda, mas considerable y pura es la que se rectifica inmediatamente. Se añade á ella una sesta parte de su peso de subcarbonato de potasa, que se apodera del agua y del ácido sulfuroso, y que descompone el aceite pesado de vino que puede contener.

Luego que el eter ha adquirido un olor suave y puro, se agita la mezcla y se la rectifica en un aparato semejante al precedente, con la diferencia de que la retorta no tiene necesidad de estar tubulada. La rectificacion debe hacerse en el baño maría, y conducirse con mucha suavidad. Se recogen los dos tercios de la cantidad que se ha sometido á la destilacion, y de esta manera se obtiene un eter perfectamente puro.

El resíduo de la rectificacion reunido al tercer producto de la primera operacion, se pone en contacto con el carbonato de potasa que ha servido para la purificacion precedente, á esta mezcla se la añade un poco de agua y de peróxido de manganeso en polvo fino, á fin de separar al ácido sulfuroso que existe en ella en gran cantidad. La reaccion de este ácido sobre el óxido de manganeso produce un desprendimiento de calor tan considerable, que el líquido entraria en ebullicion; si no se tuviera el cuidado de añadir el peróxido de manganeso en pequeñas porciones. Cuando la mezcla se calienta demasiado, se le añade cierta cantidad de agua fria; esta favorece despues la accion, y sirve por otra parte, para disolver el sulfato y el hidrosulfato de manganeso que se han formado. En caso de necesidad, se introduce en el agua fria, el frasco en que se opera esta reaccion. Cuando el olor del ácido sulfuroso se ha disipado enteramente, se separa la capa de eter por medio de un embudo; esta contiene todavia un poco de aceite de vino, que se separa de ella por una rectificacion moderada. Este eter no iguala jamás en pureza al producto principal, y se debe reservar para las artes.

3197. La marcha que acabamos de describir, es al poco mas ó menos, la que se sigue en todas las fábricas que se ocupan de la preparacion del eter: pero los aparatos pueden simplificarse mas. Con efecto, nada impide hacer uso de un

alambique de plomo, cuyo capitel comunica con un serpentin ordinario por medio de un tubo largo. Este serpentin conduce al eter á un frasco de cuello estrecho que sirve de recipiente. El alambique está por otra parte provisto de un tubo, que sirve para introducir el espíritu de vino que debe reemplazar, al que se convierte en eter; la primera destilacion se hace á fuego descubierto. Cuando se trata de rectificar el eter se emplea tambien un alambique, y nada impide el sustituir la cal viva ó apagada al carbonato de potasa: los resultados son los mismos y su empleo es mas económico.

De esta manera se obtienen con facilidad 30 ó 40 litros (59 á 79 cuartillos) de eter cada dia, en un alambique dirijido de un modo conveniente. La sustitucion de los alambiques á los aparatos de vidrio ha hecho bajar mucho el precio del eter, y es probable que bajará todavia mas, si se utilizan las indicaciones de la teoria.

3198. *Teoria de la eterificacion.* Ya vemos que el eter se produce por la destilacion de una mezcla de alcohol y de ácido sulfúrico concentrado. Unas disposiciones convenientes permiten convertir al alcohol en eter y en agua, sin que el ácido sulfúrico quede alterado en lo mas mínimo, una vez que la operacion ha terminado. Si se toman por ejemplo:

Dos volúmenes de vapor de alcohol, se obtiene:

Un volúmen de vapor de eter.

Un volúmen de vapor de agua.

Hay pocos fenómenos químicos tan sencillos en sí mismo como la produccion del eter; pero tambien hay pocos tan complicados por sus accesorios. Bien se concebirá que habrán sido necesarios largos estudios y multitud de ensayos inútiles para separar de estos accidentes esteriores el hecho principal sobre el cual reposa la formacion del eter; cuando recordemos

los hechos accidentales en la accion recíproca del ácido sulfúrico, y del alcohol. Aunque estos hechos exigen unas aclaraciones minuciosas, que se espondrán á continuacion de este artículo, quiero dar desde este momento una idea sumaria é indispensable, para comprender la teoria de la eterificacion.

Cuando se pone en contacto ácido sulfúrico y alcohol, se forma bisulfato de hidrógeno bicarbonado, con una parte del ácido sulfúrico. Cuando se calienta esta mezcla, aumenta la cantidad de bisulfato. Cuando se la calienta mas, el bisulfato se destruye poco á poco, y se produce eter y agua.

A medida que el eter se desprende, el punto de ebullicion del licor se eleva y á cierta época se advierten llegar simultáneamente el aceite pesado de vino y el ácido sulfuroso.

Pasado este término la reaccion tomaria un caracter estraño, por decirlo así, á la naturaleza del alcohol, y se formaria agua, ácido carbónico, gas sulfuroso, azufre y una materia carbonácea, á causa de la destruccion recíproca del alcohol y del ácido sulfúrico.

Tal es, la reunion de hechos sobre que se ha buscado el modo de ilustrar este punto, refiriéndole á las teorias, por las cuales se esplica la accion general de los ácidos sobre el alcohol.

Con una palabra podria salvarse la dificultad, como se ha propuesto recientemente, diciendo que el alcohol, bajo la influencia del ácido sulfúrico, se convierte en agua y en eter que se desprenden; pero siempre se encuentra alguna utilidad en examinar las opiniones que han precedido á esta, aun cuando se la conceda la preferencia. Todos han buscado mas ó menos el modo de esplicar la formacion ó el papel de los otros productos, entre los cuales hay algunos que me parecen esenciales.

3199. Seria inutil pasar mas allá de las opiniones de Fourcroy y Vauquelin; y aun en la época que estos dos químicos se ocuparon de esta cuestion, se hallaban faltos de los elementos necesarios para juzgarla, es decir, no tenian datos analíticos exactos sobre el eter y el alcohol. Hé aquí las bases de su teoria.

Desde que se forma el eter se produce al mismo tiempo el agua y en tanto que dura este fenómeno, el ácido sulfúrico no sufre ninguna alteracion. Desde que el ácido sulfuroso aparece en el eter disminuye ó cesa su formacion. Por esta reaccion se obtiene aceite pesado de vino, agua y vinagre. Por último, cuando el aceite de vino desaparece se obtiene ácido sulfuroso y ácido carbónico. Estas observaciones conducen á los autores á opinar que durante todo el tiempo de la operacion se forma agua á espensas de los elementos del alcohol. Imaginan tambien sin embargo, que el depósito de carbon y la formacion del ácido carbónico son unos fenómenos esenciales, apoyándose para esto sobre unos análisis practicados con el alcohol y el eter, evidentemente inexactos.

Lo que debe quedarles á Fourcroy y Vauquelin en sus trabajos sobre el eter, es haber indicado los primeros la destilacion simultánea del agua y del eter, y el haber fijado sobre este hecho la atencion de los químicos.

Poco tiempo despues M. Davit combatió la teoría de Fourcroy y de Vauquelin. Este químico consideró al eter como un alcohol deshidrogenado, lo que no es exacto; pero como sucede muchas veces en las ciencias esperimentales, esta falsedad le condujo á un descubrimiento curioso. Su teoría exigia que el ácido sulfúrico pudiera esperimentar una desoxidacion parcial, menor que la que se necesita para convertirle en ácido sulfuroso puesto que el eter se forma mucho antes de la apa-

ricion de este gas. Esta circunstancia parece se verificó despues entre sus manos, por el descubrimiento del ácido sulfovínico que él habia previsto y anunciado, y que octuvo por una série de esperimentos dirigidos en el sentido que indicaba su teoría.

Este descubrimiento no tuvo ninguna consecuencia inmediata. Algunos años despues, los esperimentos de M. Davit sobre este nuevo ácido cayeron en olvido; los análisis de M. Th. de Saussure habian hecho conocer la composicion del alcohol y del eter; una sábia discusion sobre sus resultados habian conducido á M. Gay-Lussac á establecer de una manera exacta la naturaleza de estos dos cuerpos, de donde resultó una teoria tan sencilla de la eterificacion, que no se ha buscado otra durante mucho tiempo.

Las observaciones de M. Gay-Lussac prueban efectivamente que el alcohol y el eter no difieren entre sí, sino por la cantidad de agua; luego se advertia por otra parte, que el eter tomaba origen bajo la influencia de un ácido eminentemente ávido de agua, lo que conducia naturalmente admitir, que el alcohol perdia la mitad de su agua para convertirse en eter, y que el ácido sulfúrico se apoderaba de esta cantidad de agua: los otros productos se consideraban como accidentales.

Cuando se vió por los esperimentos de M. Boullay, que los ácidos fosfórico y arsénico gozaban tambien la propiedad de eterificar al alcohol; cuando despues M. Desfosses, probó que en el ácido fluobórico concurria la misma circunstancia, se halló en estos nuevos hechos una confirmacion poderosa de la teoría en cuestion, puesto que todos estos ácidos gozan en el mas alto grado la propiedad de combinarse con el agua y retenerla con fuerza.

3200. Se perdian de vista no solamente las observaciones de Davit, sino tambien el hecho esencial de la destilacion simultánea del eter y del agua durante la operacion. Cómo concebir que el agua queda separada del alcohol en virtud de su afinidad para el ácido si se escapa y volatiliza al mismo tiempo que el eter?

Los esperimentos de Sertuerner, Vogel y Hénnell pusieron fuera de duda la existencia del ácido sulfovínico, é hicieron buscar cuáles podian ser sus relaciones con el eter. Dificil es formular las aplicaciones que se han propuesto bajo esto punto, porque mas bien se ha tratado de establecer, que estos dos cuerpos tienen cierta aliacion que de dar un medio para establecer una teoría completa de todos los aspectos de la eterificacion. Esto hubiera sido muy dificil, porque se conocia muy poco al ácido sulfovínico para entrar en unos detalles exactos, que hubieran exigido una nocion clara de su naturaleza y propiedades.

Los que consideran al eter como á una base, y al ácido sulfovínico como á un bisulfato de eter, pueden decir que este bisulfato se forma en frio, y mejor todavia á una temperatura moderadamente elevada, y que á una temperatura mayor se destruye abandonando su eter y reproduciendo al ácido sulfúrico libre que le habia producido : los que consideran al eter como un hidrato, y que refieren el papel de la base sobre el hidrógeno bicarbonado pueden decir tambien, que este bisulfato se forma en frio, y mejor en caliente, y que se destruye por una temperatura mas elevada; estos hacen advertir que mezclando con agua este bisulfato y calentándole, reproducia á el ácido sulfúrico y al alcohol, lo que demostraba bastante que al separarse del ácido, el hidrógeno bicarbonado tendia á apoderarse del agua. No debia parecer muy estraño

que en presencia del ácido sulfúrico, y aun de un esceso de bisulfato, no pudiera absorver el hidrógeno carbonado puesto en libertad, sino la cantidad de agua necesaria para formar el eter.

Me parece que pueden reasumirse de esta manera las dos teorías que se han propuesto.

El ácido sulfúrico tiende á apoderarse del agua que contiene el alcohol; cuando le toma la mitad le convierte en eter; cuando la toma toda en hidrógeno bicarbonado. La formacion del bisulfato de hidrógeno carbonado y la del sulfato neutro de hidrógeno carbonado, son unos ácidos independientes de la produccion del eter.

Por el contrario, el ácido sulfúrico forma al combinarse con el alcohol ácido sulfovínico, cuya cantidad se aumenta por la primera impresion del calor. La destrucion de este ácido da lugar despues á la produccion del eter, que se desprende á medida que el ácido sulfovínico desaparece.

3201. Tal era al poco mas ó menos el estado de la cuestion, cuando M. Liebig se dedicó á practicar algunos esperimentos con el objeto de aclararla. Vamos á dar aquí en resumen los resultados de los esperimentos.

Cuando se somete á la destilacion una mezcla de partes iguales de alcohol á 85 centésimos, y de ácido sulfúrico concentrado, la ebullicion empieza á 120° y se obtiene alcohol. Bien pronto el calor se eleva á 127°, y se obtiene alcohol mezclado con eter. Partiendo desde este punto hasta los 140° pasa el eter y el agua; este último fenómeno se prolonga hasta los 160°, á cuya época el licor se ennegrece. Hácia los 167° se empieza á percibir el ácido sulfuroso de 170 á 180°, se desprende todavia eter, pero mezclado con mucho ácido sulfuroso, aceite pesado de vino é hidrógeno carbonado.

M. Liebig admite, segun lo que precede, que el ácido sulfovínico se forma y mantiene hasta los 127°, y que partiendo desde este punto y sobre todo á los 140°, se descompone en ácido sulfúrico, agua y eter.

Para determinar con mas exactitud la naturaleza de los productos formados, ha buscado los puntos de ebullicion de los diversos hidratos, y del ácido sulfúrico, que pueden formarse en las condiciones de la operacion. Hé aquí los que este químico admite:

	Puntos de ebullicion.
$SO^3 + H^2 O$. . . .	316°
$SO^3 + H O^3$. . . .	163 á 170°
$SO_3 + H^8 O^4$. . . .	136 á 140°
$SO^3 + H^{10} O^5$ . . .	118 á 123°

Segun esto se advierte; que el ácido $SO^3 + H^8 O^4$, es el único que puede permanecer en la mezcla que produce el eter, durante su ebullicion. Un ácido mas débil perderia el agua, y un ácido mas fuerte carbonizaria el alcohol.

M. Liebig aplica sus ideas á la mezcla que resultaria de 147 partes de ácido sulfúrico y de 110 de alcohol á 85 centésimos, cuya mezcla representa

3 at. ácido. . . .	$3 S O_3, H O$
2 at. alcohol. . . .	$2 (C^8 H^{12} O^2 + H^2 O)$

La mezcla se altera por el calor de tal manera, que los dos tercios del ácido se convierten en ácido sulfovínico, y se tiene bien pronto:

1 at. ácido sulfovínico . . . $2\,SO^3 + C^8H^{12}O^2$
1 at. ácido sulfúrico dilatado. $SO^3 + H^8O^4$
1 at. alcohol á 85 centésimos. $C^8H^{12}O^2 + H_2O$

Cuando esta mezcla ha llegado á 140°, se desprende á la vez eter y agua por la destruccion de ácido sulfobínico. El alcohol libre reproduce al mismo tiempo nueva cantidad de ácido sulfobínico que se descompone á la vez. Podria objetarse contra esta esplicacion, que en general el eter naciente se apodera del agua para formar alcohol, y que aquí se admite el desprendimiento simultáneo del eter y del agua. M. Liebig observa que esta simultaneidad solo es aparente, proviniendo el eter del ácido sulfúrico, y el agua del ácido debilitado: esta advertencia salva la dificultad de una manera satisfactoria.

Se concibe, pues, que si se hace llegar contínuamente alcohol á 85 centésimos, el fenómeno podrá continuar sin interrupcion. Si por el contrario, se deja de añadir, el punto de ebullicion ascenderá sin cesar, y bien pronto se manifestará una reaccion destructiva entre el ácido sulfúrico y el resto del alcohol. La presencia de un ligero esceso de agua retardaria la aparicion del eter, sin impedirla. Los ácidos SO^3, H^6O^3 y SO^3, H_8O^4, aunque incapaces de producir en frio al ácido sulfovínico por su mezcla con el alcohol, forman otro tanto como el ácido concentrado, cuando se hace llegar la mezcla á la ebullicion.

Así, en una mezcla de alcohol, de ácido, y de agua, se formará eter cuando por el progreso de la destilacion se hayan desprendido el esceso de agua y de alcohol, y se haya llegado á la temperatura de 130°. Solo falta pues un solo obs-

táculo que resolver con respecto á la eterificacion, que es un esceso de ácido sulfúrico.

3202. Mr Mitscherlich ha llegado por su parte á unos resultados análogos, pero que esplica de otra manera.

Si se mezclan 100 partes de ácido sulfúrico, 20 de agua y 50 de alcohol absoluto, y despues de esto se calienta la mezcla, hasta que el punto de ebullicion llegue á 140°, basta hacer llegar al vaso una corriente continua de alcohol, para obtener una corriente de eter mezclado con agua pura y un poco de alcohol. El producto contiene:

65 eter
18 alcohol
17 agua

Operando sobre el alcohol á 82 centésimos se pueden obtener 56 por 100 de eter; lo que representa, 68 por 100 de alcohol suponiéndole puro. Siempre se escapa á la reaccion un poco de alcohol, porque cuando este está puro, debe producir 81 de eter y 19 de agua por 100.

Así, cuando se hace pasar una corriente de alcohol absoluto al través de una mezcla de ácido sulfúrico y de agua hirviendo á 140°, el alcohol desaparece y se halla reemplazado por unas cantidades proporcionales de eter y de agua, sin otro ningun producto.

Establecido este hecho principal, lo esplica M. Mitscherlich suponiendo que la conversion de alcohol en eter y en agua se efectuó por una influencia propia del ácido sulfúrico. Como el ácido permanece intacto, supone este químico que obra, por simple contacto, á la manera del oro sobre el peróxido de hidrógeno. A esta accion por contacto refiere otros

muchos fenémenos de la química orgánica y de los cuales nos ocuparemos mas adelante.

Este químico juzga tambien que la formacion del hidrógeno bicarbonado, es debida á una accion por contacto que se efectúa solamente sobre los 200°, y que convierte alcohol en agua que se desprende y en hidrógeno bicarbonado.

Esta teoría ofrece una ventaja preciosa, porque tiende á reunir en un solo grupo muchos fenómenos dispersos inesplicables. Pero es claro que tampoco ella los esplica, y que solo ofrece una definicion cómoda que permite desembarazarse de ellos provisionalmente. Las reacciones de contacto son incontestables, y el agua oxigenada nos ofrece de ellas unos ejemplos claros y rigurosos; pero antes de colocar la formacion del eter en esta serie, será necesario conocer mejor las propiedades del ácido sulfobínico.

En resúmen, la teoría de M. Liebig esplica los hechos sin obligar á recurrir á este nuevo método de accion, y bajo este aspecto será preferido tal vez: pero la teoría de M. Mitscherlich por su sencillez, no se hará menos partidarios. Antes de elegir entre ambos esperaremos á nuevos esperimentos que deberán ejecutarse sobre el ácido sulfobínico puro, y de este modo podremos tal vez llegar á una solucion verdadera.

Pero sea lo que quiera de la teoría, es un hecho evidente que el ácido sulfúrico dilatado, hirviendo á 140° puede cambiar en eter una cantidad infinita de alcohol. Este hecho se aprovechará sin duda en la preparacion del eter en grande, y vendrá á completar la revolucion que ha empezado por M. Boullay en el procedimiento de la fabricacion de este producto.

Combinaciones de los acidos con el hidrogeno bicarbonado.

3203. Considerando, como hemos hecho, el hidrógeno carbonado como á la base del alcohol y del eter, nos vemos conducidos á considerarle de la misma manera en los compuestos que forma con los ácidos. Este gas produce unas combinaciones análogas á las que suministra el amoniaco, reemplazando cada volúmen de amoniaco por un volúmen semejante de hidrógeno bicarbonado.

Las combinaciones conocidas de hidrógeno bicarbonado, son de tres ó cuatro clases diferentes.

1.º Los éteres ó compuestos neutros que resultan de la union del hidrógeno bicarbonado con los hidrácidos. Todos estos son anhidros.

2.º Los éteres ó compuestos neutros, que provienen de la combinacion de este gas con los oxácidos; estos contienen dos átomos de agua.

3.º Los compuestos ácidos formados por diversos ácidos oxigenados; estos compuestos son unas bisales de hidrógeno bicarbonado que contienen agua.

4.º Los compuestos ácidos que provienen de la accion de los ácidos anhidros sobre el alcohol y el eter. Es muy posible que el hidrógeno bicarbonado, así como el ácido, hayan sufrido en estas una alteracion, y que los productos formados pertenezcan á la clase de los ámidos.

3204. *Compuestos neutros.* En general los compuestos neutros son líquidos, mas ó menos volátiles, poco ó nada solubles en el agua y muy estables. Los ácidos que contienen estan tan encubiertos, que es necesario destruir el compuesto para percibir sus caracteres, lo cual parece alejar mucho á

os éteres de la clase de las sales en que los hemos colocado. Muchas veces se ha reproducido esta objeccion que nosotros hemos indicado los primeros, sin decidirnos no obstante por ella. Es muy cierto que el hidrógeno bicarbonado no es alcalino, y que forma unas sales que no siguen las leyes de Berthollet.

El hidroclorato no precipita las sales de plata; el oxalato no tiene accion sobre las sales de cal, y el sulfato nada produce sobre las sales de barita.

Ya hemos advertido en otra parte, que el ácido nítrico concentrado no obra sobre el estaño; que el ácido sulfúrico dilatado mas activo, es el que conduce mejor la electricidad. Atendiendo á esto se comprenderá el por qüé M. Ampére atribuyó la ineficacia del hidrógeno carbonado y de sus sales, y su resistencia á las reacciones químicas, á la falta de conductibilidad eléctrica, que es comun á todos estos cuerpos. Sin remontarnos á la teoría eléctrica de los fenómenes químicos con qüe se podria contestar, no se podria negar al menos que toda accion química se halla acompañada de un movimiento eléctrico. Si este movimiento es rápido, la accion química puede completarse instantáneamente; si la electricidad halla obstáculos en su trasmision, el fenómeno químico podrá ser lento y aun nulo. Los éteres se hallarán en este último caso.

Ya hemos hecho ver en otra parte, que las sales de hidrógeno carbonado pueden considerarse como sales de otra naturaleza, admitiendo la existencia de un metal compuesto que tuviera por fórmula $C^8 H^{10}$. El eter seria un óxido de este metal y el alcohol un hidrato de este óxido. Este metal formaria un cloruro y otras combinaciones análogas, y su óxido produciria sales uniéndose á los ácidos oxigenados. Esta teoría, que se discutirá cuidadosamente al hablar de las sales

amoniacales, no salvará la dificultad que acabamos de recordar; exigirá igualmente el auxilio de la esplicacion propuesta por M. Ampére ó de cualquier otra esplicacion análoga.

Examinando con atencion los diversos hechos que presentan las combinaciones que nos van á ocupar, se advierte que el hidrógeno bicarbonado en sus relaciones con los ácidos, origina unos compuestos en los cuales se vuelven á encontrar todas las fórmulas que pertenecen á las combinaciones amoniacales correspondientes; esto debe ser suficiente para aproximar estas dos clases de cuerpos.

Pero en razon de alguna propiedad particular, el hidrógeno bicarbonado se une lentamente y con dificultad á los ácidos; es necesario tomarle en el estado de la condensacion en que se halla en el alcohol para combinarle con los ácidos mas enérgicos; aun en este estado resiste á la accion de los ácidos débiles.

Una vez producidos, los compuestos que se obtienen resisten á la accion de los reactivos, que tienden á apoderarse del ácido ó de la base. Las descomposiciones son lentas é imperfectas, exigen el concurso del calor, y el de un largo espacio de tiempo en la mayor parte de los casos.

Todos estos fenómenos indican, así en el hidrógeno bicarbonado como en los otros carburos de hidrógeno conocidos, una propiedad de la cual depende la lentitud de los movimientos moleculares que pueden ejecutar estos cuerpos. Bien sea que esta lentitud sea causada por su falta de conductibilidad para el fluido eléctrico, ó sea que proviene de la misma forma de las moléculas, siempre merece un estudio detenido.

3205. *Compuestos ácidos.* Los compuestos ácidos suministrados por el hidrógeno bicarbonado, todos son solubles,

decididamente ácidos y susceptibles de unirse instantáneamente á las bases mas débiles; estos conducen la electricidad cuando están dilatadas en agua.

Las sales dobles que forman obedecen á las leyes de Berthollet en lo relativo á su nueva base.

Pero el hidrógeno bicarbonado contenido en estos ácidos y en sus sales dobles resiste como de ordinario, á la accion de los agentes, que podrian desalojarle ; su influencia solo se ejerce con lentitud.

Estos compuestos ácidos no se forman sino por la accion de los ácidos enérgicos sobre el alcohol y el eter. M. Faraday ha obtenido, sin embargo, al ácido sulfobínico sometiendo el ácido sulfúrico á la accion del gas hidrógeno carbonado, pero en estos últimos tiempos se ha dudado de esta produccion; tal vez será necesario elevar un poco la temperatura.

COMBINACIONES DEL HIDROGENO BICARBONADO CON LOS HIDRÁCIDOS.

3206. Se conocen cinco de estas combinaciones, á saber: el eter hidroclórico, el eter hidrobrómico, el eter hidroiódico, el eter hidrociánico y el eter bihidrosulfúrico. Las cuatro primeras son unas sales neutras ; el último es una sal ácida, al menos segun su composicion. Como esta ofrece unas propiedades particulares en razon de esta circunstancia, haremos aquí astraccion de ella. Los compuestos neutros todos son volátiles y muy estables. Contienen un volúmen de ácido, y un volúmen de base condensados en uno solo. El calor los descompone, separa al ácido y á la base, y suministra algunas veces unos productos particulares que no han sido estudiados todavía.

Estos compuestos resisten el frio á la accion de los ácidos mas enérgicos; el ácido sulfúrico por medio del calor los hace esperimentar una descomposicion parcial. La potasa concentrada los ataca con estrema lentitud. Las bases anhidras y el amoniaco no obran sobre ellos.

Estos compuestos pueden formarse directamente, haciendo obrar los ácidos que contienen sobre el alcohol.

Eter hidroclorico.

Pott, *Disertaciones quím.*, tom. II, pag. 249.
Roulle, *Diario de los sábios*, 1659, pag. 405.
Scheele, *Opúsculos*, tom. II, pag. 134.
Basse, *Crell. an.*, 1801, tom. I, pag. 361.
P. F. G. Borellay, *An. de quim.*, tom. LXIII, pag. 90.
Robiquet y Colin, *An. de quím. y de fis.*, tom. I, página 348.

3207. En otro tiempo se conocia bajo los nombres de espíritu de sal binosa, espíritu de sal dulcificada y de eter marino, al producto que se condensa, cuando se destila el alcohol bien sea con el ácido hidroclórico, líquido y gaseoso, bien con un cloruro metálico. Algunas veces se distinguia tambien bajo el mismo nombre la simple mezcla de alcohol y de ácido hidroclórico concentrados. Habiendo creido los alquimistas reconocer en este producto, preparado bajo ciertas condiciones la propiedad de separar al cloruro de oro de las otras sales metálicas, daban una grande importancia á su preparacion. Así se encuentra en sus obras un gran número de procedimientos para obtener el espíritu de sal duplicado; todos estos procedimientos se pueden emplear con mas ó menos éxito para obtener al eter hidroclórico, á pesar que este

eter no se ha conocido en su estado de pureza, hasta de muy poco tiempo á esta parte.

Paracelso obtenia un licor á propósito para preparar su oro potable, destilando cinco ó seis veces una mezcla de partes iguales de ácido hidroclórico y de alcohol. Basilio Valentin, en su libro titulado *Currus triomphalis antimonii*, hace destilar partes iguales de sublimado corrosibo y de antimonio. Rectificando el cloruro de antimonio que se formaba de esta manera con el espíritu de vino, obtenia un licor que empleaba como medicamento y que poseia segun él una eficacia singular.

Tambien se preparaba al espíritu de sal vinoso, haciendo llegar ácido hidroclórico en vapores al alcohol, ó bien destilando una mezcla de sal marina, de ácido sulfúrico y alcohol; ó calentando por último en una retorta tubulada, por medio de un calor muy suave, una mezcla de espíritu de vino, de ácido sulfúrico y de sal amoniaco.

Todos estos diversos procedimientos suministran eter hidroclórico, y sin embargo, no se les puede conceder á los químicos antiguos el honor de su descubrimiento, porque en el tiempo de Macquer se dudaba todavía de su existencia. Así que un gran número de químicos, entre los cuales es necesario citar á Beaumé, el marqués de Courtanvaux, Scheéle, Basse, Rouelle y otros de esta época, hablan del eter marino y de los procedimientos para obtenerle: se advierte con evidencia examinando sus escritos, que todos han obtenido unas mezclas de alcohol y de eter muriático en unas proporciones variables.

Gehlen es realmente el primero que en 1804 llegó á obtener este cuerpo puro, reconoció su estremada volatibilidad, y le dió sus verdaderos caracteres.

En 1807 M. Thenard sin tener conocimiento de los resultados de Gehlen, obtuvo tambien al eter hidroclórico, en un estado de pureza perfecto, le estudió en el estado líquido y en el estado gaseoso, y dió sobre este cuerpo un trabajo completo.

M. Thenard indica el procedimiento siguiente, para la preparacion del eter hidroclórico.

Se ponen en una retorta partes iguales en volúmen de ácido hidroclórico y de alcohol, el mas concentrado posible; esta retorta se coloca sobre un horno y se la hace comunicar por medio de un tubo encorvado en ángulo recto, con un frasco de tres tubuladuras lleno hasta la mitad de agua á 20 ó 25°. Independientemente del tubo que parte desde la retorta, está provisto este frasco de un tubo de seguridad, y de otro tubo que va á introducirse á una probeta larga y estrecha, rodeada de una mezcla refrigerante. Luego que el aparato está dispuesto de esta manera, se calienta poco á poco la retorta; los gases pasan al frasco tubulado donde quedan despojados del ácido hidroclórico y del alcohol que quedan disueltos en el agua; el eter se condensa en la probeta refrigerada: 500 gramas (10020 granos) de mezcla pueden suministrar fácilmente de 35 á 30 gramas de (701 á 800 granos) eter. Si en vez de obtener el eter hidroclórico en el estado líquido, se le quiere obtener en el estado de fluido eláctico, se hace uso del mismo aparato, reemplazando sin embargo, el tubo recto que conduce á la probeta, por un tubo destinado á recoger los gases, y la probeta por unas campanas ó frascos invertidos llenos de agua á una temperatura de 20°. El eter que es gaseoso á esta temperatura pasa á los frascos.

El procedimiento de M. Boullay suministra igualmente

mucho eter; este consiste en destilar por medio de un calor suave el alcohol que se ha saturado primeramente de gas ácido hidroclórico. Apenas se han colocado algunos carbones debájo de la retorta cuando el licor entra en ebullicion; se advierte que se elevan de diferentes puntos de la masa una multitud de burbujas etéreas que se dirijen por medio de un tubo á un frasco que contiene agua, y despues á un tubo refrigerado; estas burbujas se condensan allí bajo la forma de un líquido que tiene una fluidez estremada.

Tambien se puede emplear el procedimiento de Bosse, que consiste en destilar una mezcla de sal marina, de ácido sulfúrico y de alcohol concentrados, que suministra un abundante fluido etéreo muy volátil, el cual tuvo este químico por eter sulfúrico.

3208. Preparado por uno de los procedimientos precedentes el eter hidroclórico, presenta cuando está puro las propiedades siguientes. En el citado líquido es perfectamente incoloro y no tiene accion sobre la tintura del tornasol, ni el jarabe de violetas; su olor es fuerte y de un sabor particular que tiene algo de azucarado Vertiéndole sobre la mano entra repentinamente en ebullicion, y produce un frio considerable; hierve á los 11° y por consecuencia conserva á una temperatura superior su estado gaseoso.

Su densidad segun M. Thenard es igual á 0,874 á 5°; no se congela á una temperatura de 29° bajo 0.

Su vapor es igualmente incoloro y no tiene accion sobre la tintura del tornasol, ni sobre el nitrato de plata. Su pesantez específica es igual á 2,219. El agua disuelve un volúmen igual al suyo. Cuando se le inflama arde con una llama verde sobre los bordes, y produce mucho ácido hidroclórico. Cuando se vierte agua en una probeta en que se ha que-

mado eter hidroclórico, esta agua enrojece fuertemente la tintura del tornasol, y precipita con abundancia al nitrato de plata. Mezclado con tres ó cuatro volúmenes de gas oxígeno, detona con violencia bajo la influencia de una chispa eléctrica produciendo dos veces su valúmen de ácido carbónico. Analizándole por el óxido de cobre, he hallado que contiene 37 á 38 por 100 de carbon.

El eter hidroclórico presenta por otra parte una gran estabilidad. El agua no le descompone sino por un largo contacto; la potasa cáustica en pedazos no le altera; la disolucion de potasa solo produce en él una descomposicion muy lenta. Este cuerpo está formado de

8 at. carbono.	306,10 ó bien	37,73
10 at. hidrógeno.	62,50	7,70
2 at. cloro.	442,65	54,57
1 at. eter hidroclórico. . .	811,25	100,00

1 at. hidrógeno bicarbonado.	356,10 ó bien	43,89
1 at. ácido hidroclórico. .	455,15	56,11
1 at. eter hidroclórico. . .	811,25	100,00

Es decir, de un volúmen de hidrógeno bicarbonado y de un volúmen de ácido hidroclórico condensados en uno solo. Cuando se le hace pasar al través de un tubo de porcelana caliente hasta el grado rojo, se descompone en ácido hidroclórico y en hidrógeno bicarbonado. Al mismo tiempo se deposita cierta cantidad de carbon, y por consecuencia se desprende una cantidad correspondiente de hidrógeno que consiste en la descomposicion que esperimenta el hidrógeno bi-

carbonado, por efecto de una temperatura elevada. Parece que moderando la temperatura se forma realmente ácido hidroclórico é hidrógeno bicarbonado puros sin depósito de carbon.

ETER HIDROBROMICO.

SERULLAS, *An. de quím. y de fis.*, tom. XXXIV, pag. 99.

3209. Para preparar este eter, se introducen en una retorta tubulada 40 partes de alcohol concentrado á 38° y una parte de fósforo; despues se vierten por la tubuladura de 7 á 8 partes de bromo. Cada vez que el bromo viene á contacto con el fósforo, que se halla debajo del alcohol, se combinan estos dos cuerpos con rapidez efectuando una produccion de calor. El bromuro de fósforo descompone al agua del alcohol y produce ácido hidrobrómico y ácido fosforoso. La mezcla se destila por medio de un calor suave, y su producto se recibe en un pequeño balon bien refrigerado. El licor destilado dilatado en agua se separa del eter hidrobrómico ganando este el fondo. Si el licor es ácido se añade al agua de la lavadura una pequeña cantidad de potasa.

El eter hidroclórico, es incoloro y trasparente, mas pesado que el agua, de un olor fuerte y etéreo y de un sabor picante; es muy soluble en el alcohol, muy volátil, y se precipita por el agua de su disolucion alcohólica. No cambia de color como el eter hidroiódico cuando se le conserva debajo del agua. No ha sido analizado, pero la analogía permite atribuirle la composicion siguiente :

8 at. carbono.	306,1	ó bien	22,72
10 at. hidrógeno. . . .	62,5		4,64
2 at. bromo.	978,3		72,64
1 at. eter hidrobrómico. .	1346,9		100,00

1 at. hidrógeno bicarbonado.	356,1	ó bien	26,48
1 at. ácido hidrobrómico. .	990,8		73,52
1 at. eter hidrobrómico. . .	1346,9		100,00

Eter hidroiodico.

Gay-Lussac, *An. de quím y de fis.*, tom. IX, pag. 89.
Serullas, *An. de quím. y de fis.*, tom. XXV, pag. 323.

3210. Este eter fué descubierto por M. Gay-Lussac. Se le obtiene destilando una mezcla de alcohol y de ácido hidroiódico líquido de una densidad de 1,7. Introduciendo en una retorta dos partes y media de fosfuro de iodo, vertiendo sobre este una parte del alcohol de 0,845 de densidad, y destilando el todo á un calor suave, se forma igualmente este eter. A la mezcla se la puede añadir un poco de iodo, cuando el fósforo no está bien saturado de esta sustancia. Añadiendo nueva cantidad del alcohol sobre el resíduo que queda en la retorta, se obtiene por medio de una segunda destilacion otra cantidad de eter. Serullas mezcla cuatro partes de iodo con diez partes de alcohol de 0,833 de densidad, añade poco á poco dos partes y media de fósforo, y somete el todo á la destilacion. Cuando se ha destilado la mayor parte del alcohol se añaden

á la retorta cerca de otras tres partes de este mismo líquido y se vuelve á destilar hasta sequedad. Al producto de la destilacion se le mezcla con el agua, para separar el eter del alcohol, y el eter se rectifica destilándole sobre el cloruro de calcio.

El eter hidroiódico es incoloro y de un olor etéreo muy penetrante. A 22°,3, tiene una densidad de 1,926. Hierve á los 64°,8. La densidad de su vapor es de 5,435 segun la esperiencia, y de 5,409 por el cálculo. Este cuerpo no es inflamable; vertiéndole gota á gota sobre los carbones encendidos esparce vapores purpúreos.

Dirigiendo su vapor al través de un tubo de porcelana enrojecido, deja depositar carbon y produce una masa untuosa que contiene iodo, que se condensa en la parte fria del tubo y en el recipiente. Este producto se funde á una temperatura inferior á 100°, y se asemeja á la cera blanca. No es inflamable, no se disuelve en el agua, en los ácidos ni en los álcalis, y posee un olor etéreo. Echándole sobre las ascuas esparce unos vapores de iodo muy abundantes y se volatiliza con mucha dificultad.

El eter hidroiódico adquiere un color rojo bajo la influencia del aire, pero no llega adquirir color moreno. Los álcalis le decoloran, y el mercurio le roba el iodo que tiene libre y que le comunica á la parte colorante; es poco soluble en el agua y muy soluble en el alcohol, el potasio se conserva en él sin sufrir alteracion alguna. Los álcalis, el ácido nítrico y el cloro le atacan débilmente, y no le descomponen sino con mucha lentitud; el ácido sulfúrico concentrado por el contrario le descomponen rápidamente.

Probablemente este cuerpo está compuesto de la manera siguiente:

8 at. carbono.	306,10	ó bien	15,70
10 at. hidrógeno. . . .	62,50		3,20
2 at. iodo.	1579,50		81,10
1 at. eter hidroiódico . .	1948,10		100,00

1 at. hidrógeno bicarbonado.	356,10	ó bien	18,28
1 at. ácido hidroiódico . .	1592,00		81,72
1 at. eter hidroiódico. . .	1948,10		100,00

Seria muy importante el someter este cuerpo al análisis así como la materia particular que se forma por su descomposicion al calor rojo.

Eter hidrocianico.

Pelouce, *Diar. de farm.* tom. XX, pag. 399,

3211. Este cuerpo se prepara calentando una mezcla de partes iguales de cianuro de potasio, y de sulfobinato de barita. Al producto destilado se le lava con un poco de agua, para separarle el alcohol, y el ácido hidrociánico que pueda contener, y en seguida se le agita con el cloruro de calcio en polvo, que se apodera del agua y de lo restante del alcohol. Durante algun tiempo se le mantiene á una temperatura de 70°, y por último se le destila sobre el cloruro de calcio.

En esta reaccion se descompone el agua contenida en el sulfobinato de barita, su oxígeno se dirige sobre el potasio del cianuro, y su hidrógeno sobre el cianógeno. El hidrógeno

bicarbonado del sulfovinato, se combina con el ácido hidrociánico producido, para formar el eter hidrociánico, que se desprende : en la retorta queda por resíduo sulfato de potasa y sulfato de barita.

La teoria de esta precacion se esplica con facilidad por la ecuacion siguiente:

$$2SO^3, BaO, C^8H^8, H^2O + KAz^2C^4KO,$$
$$SO^3 + BaO, SO^3 + C^{12}H^{10}Az^2.$$

El eter hidrociánico se presenta bajo la forma de un líquido incoloro, y dotado de un olor de ajos muy fuerte y desagradable. Su densidad es igual á 0,70, hierve á 82° cuando está puro; no enturbia la disolucion del nitrato de plata; el agua de potasa no le descompone sino con mucha dificultad y solo cuando está muy concentrado.

Es soluble en todas proporciones en el alcohol y en el eter sulfúrico. El agua disuelve tambien cierta cantidad que se puede separar por medio del cloruro de calcio. Este cuerpo presenta la composicion siguiente:

12 at. corbono.	459,12 ó bien	64,34
10 at. hidrógeno	62,50	8,95
2 at. azoe.	177,02	26,71
1 at. eter hidrociánico. . . .	698,64	100.00

1 at. hidrógeno bicarbonado.	356,10 ó bien	51,17
1 at. ácido hidrociánico. .	342,64	48,83
1 at. eter hidrociánico. .	698,14	100,00

El eter hidrociánico es venenoso, pero la accion que ejerce sobre la economia animal es infinitamente menor que la que ejerce el ácido hidrociánico.

Hidrosulfatos de hidrogeno carbonado.

Zeise, *An. de quím. y de fis.*, tom. XXXV, pag. 87.

3212. Cuando se calienta en un aparato destilatorio, sulfovinato de barita, de cal ó de potasa con una disolucion concentrada de protosulfuro de bario (Ba S), se destila agua y al mismo tiempo un licor etéreo, mientras que el sulfobinato se trasforma en sulfato ; durante la destilacion apenas se desprende ácido hídrosulfúrico libre; este no pasa algunas veces ni en el estado de gas, ni en el de disolucion en el agua, ni en el de licor etéreo.

Si las proporciones de sulfobinato y de sulfuro son las convenientes, se podrá llegar á una descomposicion tan completa, que solo quedará en la retorta por resíduo sulfato de barita.

El licor etéreo obtenido de este modo nada sobre el agua. Decantándole, agitándole despues con el agua pura para separarle el hidrógeno sulfurado adherente, y privándole del agua por medio del cloruro de calcio fundido presenta las propiedades siguientes. Es un líquido incoloro de un olor escesivamente penetrante, que recuerda á la vez el de la asafítida y el de el ajo; su sabor es azucarado. Arde fácilmente produciendo ácido sulfuroso.

Este cuerpo sometido á una destilacion moderada se divide en dos sustancias, que se diferencian no solamente por su grado de volatilidad, sino tambien por otros caracteres muy

distintos. La parte mas volátil ha sido poco estudiada, y ha recibido de M. Zeise el nombre de eter tiálico. La otra parte á que este químico ha dado el nombre de mercaptan y que yo considero, por razones que se discutirán á su tiempo, como un eter bihidrosulfúrico ó bihidrosulfato de hidrógeno carbonado.

M. Liebig dá el procedimiento siguiente, para la preparacion del bihidrosulfato de hidrógeno carbonado ó mercaptan.

Se satura de hidrógeno sulfurado, una disolucion de potasa que marque 1,28 ó 1,3 de densidad. El líquido que resulta se mezcla con un volúmen igual al suyo de sulfovinato de cal disuelto y de una densidad igual. La mezcla se calienta al baño maría; el producto se condensa en un recipiente bien refrigerado, y contiene agua é hidrógeno sulfurado. Se le priva del último por medio de un poco de óxido de mercurio ó de mercáptido de mercurio. El agua se separa facilmente, por el cloruro de cálcio.

El producto puro hierve á los 36° C. y no á los 62°. El mercáptido de mercurio se disuelve en 12 ó 15 veces su peso de alcohol hirviendo, que le deja despositar despues en forma de cristales hojosos, de un hermoso brillo, y que desecados se asemejan á la plata pulida.

Este compuesto constituye un cuerpo dotado de propiedades muy notables, y de un tipo enteramente nuevo.

Se obtiene igualmente este cuerpo, y aun en mayor cantidad, cuando se reemplaza en la operacion precedente el protosulfuro, por el bisulfuro de bario ($Ba S_2$).

Pero en la reaccion del hidrosulfato de sulfuro de bario ($Ba S + H^2 S$) es donde se obtiene con mayor facilidad como podia esperarse. Tambien se produce en este caso el eter

tiálico (ó al menos un cuerpo que se le aproxima mucho), pero comparativamente en pequeña cantidad.

3213. Para obtener el eter bihidrosulfúrico en un estado perfecto de pureza, es necesario estraer por medio del hidrógeno sulfurado, la sal que M. Zeise designa bajo el nombre de mercaptido de mercurio.

El bihidrosulfato de hidrógeno carbonado preparado de esta manera, es un líquido claro que no se solidifica ni á 22° bajo 0; no tiene color, su olor recuerda como el de otros productos de esta especie al del ajo y al de la asafétida, pero es tan penetrante que apenas hay otro que se le asemeje bajo este punto. Su sabor es á la vez azucarado y etéreo.

Su densidad es de 0,842 á 15°. Su ebullicion se verifica hácia los 62°. Es poco soluble en el agua, soluble en todas proporciones en el alcohol y en el eter sulfúrico, y no tiene accion sobre la tintura del tornasol.

Su disolucion, bien sea alcohólica, bien acuosa, produce, con el acetato de plomo un precipitado abundante de color amarillo limon; pero no obra sobre el nitrato de plomo.

Cuando se pone este nuevo cuerpo en contacto con el deutóxido de mercurio, se produce una reaccion viva. El deutóxido queda atacado con violencia; se forma agua y se obtiene un cuerpo incoloro, cristalino y de una naturaleza particular. El mismo cuerpo se forma tambien con el deutocloruro de mercurio; en este caso hay una produccion de ácido hidroclórico que se desprende. El deutocloruro de oro se trasforma tambien en un cuerpo análogo.

El cuerpo incoloro cristalino, que resulta de la accion del eter bihidrosulfúrico sobre el deutóxido de mercurio, sometido en su estado de sequedad á la accion del ácido hidrosulfúrico deja al cinabrio, y reproduce al eter bihidrosulfú-

rico sin formar ningun otro cuerpo. M. Zeise ha encontrado para la composicion elemental de esta sustancia :

2 at. azufre
8 at. carbono
12 at. hidrógeno

Así, la fórmula primitiva del mercaptan es :

$$C^8 H^{12} S$$

La composicion de este cuerpo se puede representar racionalmente por una de las cuatro fórmulas que siguen :

$$H^2 + C^8 H^{10} S_2$$
$$H^2 + C^8 H^8 S + H_2 S$$
$$C^8 H^8 + 2 H^2 S$$
$$C^8 H^{10} S + H^2 S$$

Este cuerpo representa ademas una composicion elemental enteramente correspondiente á la del alcohol suponiendo que los dos átomos de oxígeno del alcohol estan reemplazados por 2 at. de azufre.

En mi opinion el modo mas racional de juzgar este compuesto, consiste en considerarle como un verdadero eter, es decir, en adoptar la fórmula $C^8 H^2 + {}^2H^2 S$. Este cuerpo entra de esta manera en la clase de los éteres formados por los hidrácidos con la sola diferencia de contener dos átomos de ácido en vez de uno.

M. Zeise, separa esta hipótesis á causa de la accion que el hidrógeno sulfurado ejerce sobre el mercáptido de mercurio

accion que parece indicar segun este químico, que el metal en este cuerpo no está inmediatamente combinado con el azufre. Confieso que no comprendo el valor de esta dificultad. Vamos á ver en efecto, que la combinacion mercurial contiene Hg, $S^2 C^8 H^{10}$ que puede trasformarse en Hg S + H^8 C^8, H^2 S, que representa un compuesto de sulfuro de mercurio, y de eter hidrosulfúrico. Fácil es pues concebir que el hidrógeno sulfurado uniéndose á este eter y convirtiéndole en eter bihidrosulfúrico, produce un cuerpo volátil, que no pudiéndose quedar unido al sulfuro de mercurio, se desprende y deja á este libre y puro.

3214. Considerando esta materia como á un bihidrosulfato de hidrógeno carbonado, nos vemos conducidos á mirar las combinaciones metálicas que forma y que M. Zeise llama *mercáptidos* como á unos éteres en los cuales la mitad del ácido se halla reemplazado por un sulfuro metálico.

El mercáptido de mercurio se funde á 86°. La masa solidificada de nuevo, se asemeja al clorato de potasa fundido. Ordinariamente esta sustancia es inodora, pero emite un olor particular cuando se la frota. Este cuerpo empieza á descomponerse y á suministrar mercurio á la temperatura de 120°. A 175 la descomposicion es completa, y suministra entre otros productos un aceite que se asemeja al eter etiálico. El mercáptido de mercurio es insoluble en el agua y poco soluble en alcohol. Se le puede fundir sin que esperimente alteracion alguna en una disolucion concentrada de potasa. Los ácidos á escepcion del nítrico, no tienen al poco mas ó menos accion sobre este cuerpo á la temperatura ordinaria. Su fórmula es Hg S + $C^8 H^8$, H^2 S.

El mercáptido de oro es una masa amorfa, sin brillo, é incolora. Con el agua, los álcalis y los ácidos, se conduce

como el precedente. Se le puede calentar hasta los 220° sin que sufra alteracion visible.

Tratado en un aparato destilatorio produce un cuerpo oleoso y queda en la retorta por resíduo, el oro sensiblemente puro. Su fórmula es $Au^2 S + H^8 C^8, H^2 S$.

El mercáptido de platino sometido á la destilacion seca se trasforma en sulfuro de platino, la descomposicion se verifica con desprendimiento de luz. Este cuerpo tiene por fórmula $Pt S + C^8 H^8, H^2 S$.

Los mercáptidos de potasio y de sodio conservan siempre una reaccion alcalina. En el estado seco soportan mas de 100° de calor sin esperimentar cambio alguno; pero disueltos en el agua, se alteran facilmente por la accion del calor.

Combinaciones del hidrogeno bicarbonado con los oxacidos.

Estas combinaciones son mucho mas numerosas que las que resultan de la union del hidrógeno bicarbonado, con los hidrácidos: así, su historia presenta muchas mayores dificultades.

En efecto, hay algunos que son neutros; otros que son ácidos y producen unas sales dobles muy bien caracterizadas existen por ultimo, unas modificaciones isoméricas de algunas de estas sustancias que aumentan el número de los seres distintos y definidos que este grupo contiene:

3215. Acidos. Los productos ácidos se obtienen por la simple mezcla del alcohol con los ácidos concentrados y anhidros.

Una ligera elevacion de temperatura favorece su formacion. El alcohol anhidro conviene mejor para prepararlos que el alcohol del comercio. Hasta el presente no se conocen sino

el ácido sulfovínico y á sus dos isomeros, el ácido fosfovínico y el ácido oxalovínico.

Es de presumir que las mezclas de alcohol y de los diversos ácidos á los cuales dieron los antiguos el nombre de ácidos vinosos, deben una parte lo menos de sus propiedades particulares á la formacion de esta clase de compuestos. Una de las combinaciones mas útiles, que se deben poner en practica, será la que tenga por objeto el descubrimiento de las nuevas combinaciones que yo supongo en estos ácidos vinosos.

Los compuestos ácidos conocidos saturan las bases, formando con ellas sales dobles. Se los ha considerado pues y aun nombrado como verdaderos ácidos. Esta circunstancia es por lo demás poco importante, una vez que se ha conocido bien la naturaleza de estos cuerpos, que en general son unas bisales de hidrógeno bicarbonado y de agua.

Ya se ha discutido en otra parte la cuestion suscitada sobre este punto, que consiste en saber si es necesario considerar estos compuestos como á unas sales de hidrógeno bicarbonado, como á sales de eter ó como á sales de alcohol. Yo adopto la primera opinion: la última no es sostenible.

Es de presumir que estos cuerpos en su mayor grado de concentracion, contendran para 2 at. de ácido, 4 volúmenes de hidrógeno bicarbonado y 2 volúmenes de agua; pero todavia no se los ha sometido al análisis. En las sales mas secas, se encuentra el agua en su reduccion con el hidrógeno bicarbonado. Estos ácidos son solubles en el agua que al cabo de tiempo, ó por efecto del calor los descompone con mas ó menos facilidad. Este líquido se apodera del ácido primitivo, y uniéndose al hidrógeno carbonado reproduce al alcohol.

Los ácidos de que ahora se trata poseen muchas propiedades análogas á los de los ácidos orgánicos ordinarios, y proba-

blemente se llegarán algun dia á manifestar muchas de las de los últimos, de manera que se los pueda colocar en esta clase.

3216. Eteres. Mas dificil es formar unas sales neutras y sin embargo estas son mas numerosas que las sales ácidas, En general, contiene para cado átomo de ácido cuatro volúmenes de hidrógeno bicarbonado y dos volúmenes de agua.

Estas sales neutras conocidas bajo el nombre de *éteres compuestos* son todas volátiles sin descomponerse. Cada átomo corresponde á cuatro volúmenes de vapor, y algunas veces á dos solamente.

En general el ácido que las forma está completamente disfrazado; de suerte que las reacciones características de estas sales ordinarias no se vuelven á encontrar.

Estas sales son solubles en el alcohol y en el eter sulfúrico; se disuelven recíprocamente; pero en el agua son poco ó nada solubles. Este líquido las descompone con dificultad, pero siempre verifica su descomposicion de una manera sensible. Se apodera de su ácido y se combina con su base para reproducir el alcohol: el calor favorece esta reaccion.

No se ha estudiado la accion del cloro, del bromo ó del iodo sobre ellas; lo mismo sucede con la accion de los ácidos.

La de las bases ha sido el objeto de algunos esperimentos continuados; las bases anhidras no tienen accion sobre ellas en general; pero las bases hidratadas y enérgicas como la potasa ó la sosa se apoderan del ácido y dejan en libertad al hidrógeno bicarbonado, que se hidrata y vuelve á pasar al estado de alcohol.

El amoniaco cuando obra sobre ellas, se conduce de una manera enteramente particular, que se estudiará á fondo al hablar del eter oxálico.

Todos estos éteres compuestos, no tienen accion sobre el cloruro de calcio, al menos por un contacto que no se prolongue mucho; de aqui resulta que por medio de esta sustancia se les puede privar del agua ó del alcohol cuando los contiene en el estado de mezcla.

Las combinaciones neutras etéreas que nos ocupan, se pueden obtener de muchos modos, pero en general se practica la operacion con buen éxito, poniendo el alcohol absoluto en presencia del ácido naciente, tal cual se desprende de una de estas sales que se descompone por el ácido sulfúrico. De manera que una mezcla de una sal, de alcohol y de ácido sulfúrico concentrado es siempre á propósito para dar por la destilacion los ácidos de estos éteres que son volátiles.

Cuando se sepa preparar el sulfato neutro de hidrógeno carbonado, es probable que suministrará el medio de producir muchos compuestos de esta especie por doble descomposicion; será ademas útil particularmente para la preparacion de los éteres compuestos, que no sean volátiles.

Vamos á estudiar sucesivamente las diversas combinaciones neutras de este órden.

Acido sulfovinico.

Davit, *An. de quim.*, tom. XXXIV, pag. 289. y tomo XLV, pag. 101.

Sertuerner, *An. de quím. y de fis.* tom. XIII, pag. 67.

Bogel, *Diar. de farm.*, tom. VI, pag. 1.

Gay-Lussac, *An. de quím. y de fis.* tom. XIII, pag. 76.

Hennel, *Filoso. Transa* 1826 pag. 240, y 1828 página 365; ó bien *An. de quim. y de fis.*, tom. XXXV, pag. 154; y tom. XLII, pag. 77.

Dumas y Boulay, *An. de quim. y de fis.* tom. XXXVI, página 294.
Serullas, *An. de quim. y de fis.*, tom. XXXIX, página 143; y tom. XLII, pag. 222.
Vohler y Liebig, *An, de quim. y de fis.*, tom. XLVII, pag. 421.
Magnus, *An. de quim. y de fis.*, tom, LII, pag. 151.
Marchant, *An. de Poggend* tom. XXXII, pag. 454.

3217. Este es un bisulfato de hidrógeno carbonado. Se le estrae facilmente del sulfobinato de barita, precipitando la base de esta sal, por medio de una dósis conveniente de ácido sulfúrico debilitado; ó bien del sulfobinato de plomo descompuesto por el hidrógeno sulfurado. El ácido sulfovínico puesto en libertad queda disuelto en el agua; se le concentra en el bacio teniendo cuidado de detener la operacion tan luego como aparece el ácido sulfúrico, porque de lo contrario el ácido sulfovínico se destruiría rápidamente.

Preparado este ácido por este medio, es incoloro, muy ágrio del aspecto del jarabe, y de una densidad de 1,319. Un calor suave basta para descomponerle. Se dice que la accion prolongada del bacio le destruye y convierte en ácido sulfuroso, en ácido sulfúrico y en sulfato de hidrógeno carbonado.

El ácido sulfovínico se disuelve en el agua y en el alcohol en todas proporciones; pero de ninguna manera en el eter.

Parece que el cloro no obra sobre él. El ácido nítrico le convierte rápidamente en ácido sulfúrico por el intermedio de un calor suave,

El ácido sulfovínico solo forma unas sales solubles, y

generalmente las sales que produce cristalizan de una manera limpia y facil.

El ácido sulfovínico se forma por la simple mezcla del alcohol y del ácido sulfúrico. Así, el agua de Barrel de los farmacéuticos contiene mucho ácido sulfovínico. Pero todo el ácido sulfúrico no se convierte en ácido sulfovínico; una porcion permanece siempre libre, como lo prueban los esperimentos que vamos á manifestar.

Cuando se dilata el ácido sulfovínico en agua, y se le hace hervir, se forma una gran cantidad de ácido sulfúrico libre y de alcohol que se regenera.

Así, que como ya hemos referido, el descubrimiento de los sulfovinatos y el del ácido sulfovínico, es debido á M. Davit que fué conducido por su teoría de el eter, á buscar en los resíduos de la eterificacion un ácido menos oxigenado y susceptible de formar unas sales mas soluble que el ácido sulfúrico. Tratando estos resíduos por la creta ó por el carbonato de barita, obtuvo efectivamente unos sulfatos insolubles, y ademas unas sales solubles que se distinguieron despues bajo el nombre de sulfovinatos.

Algun tiempo despues M. Sertuerner describió tres variedades distintas de este nuevo ácido. Sus resultados despreciados por los químicos han recibido una entera confirmacion por los esperimentos de M. Magnus.

La naturaleza incierta por tanto tiempo del ácido sulfovínico se ha fijado al poco mas ó menos en la actulidad. Si las opiniones varian será al menos por las interpretaciones de las mismas fórmulas.

Segun M. Davit que ha sido el primero que dió á conocer laexistencia de los sulfovinatos y M. Sertuerner que indicóla existencia de tres variedades distintas entre estas sales, el

trabajo mas importante que se conoce sobre este objeto es el de M. Hénnell, que ha practicado el primer análisis riguroso del sulfovinato de potasa: los otros análisis no han hecho otra cosa que confirmar los resultados de sus observaciones sobre esta sal.

3218. Resulta de los esperimentos de M. Magnus, que el ácido sulfovínico no se puede formar á la temperatura ordinaria, sino haciendo obrar el ácido sulfúrico concentrado sobre el alcohol: obrando sobre el alcohol absoluto se obtiene la mayor cantidad posible.

El eter en frio, no forma ácido sulfovínico. El ácido sulfúrico concentrado le absorve, pero le restituye intacto cuando se le dilata en agua. Calentando la mezcla se forma por el contrario mayor cantidad, como observan los señores Magnus y Serullas.

Durante la formacion del ácido sulfovínico, se divide en dos partes el ácido sulfúrico concentrado; una de estas partes obsorve el agua á la otra que se une sola con el alcohol. Estas dos cantidades son iguales, de suerte que la reaccion se espresa de una de las dos maneras siguientes:

$4\ SO^3, H^2\ O + C^2\ H^8, H^4\ O^2 = S^2\ O^6, H_8\ O^4 + S^2$
$O_6, C^8\ H^8, H^4\ O_2.$

$4\ SO^3, H^2\ O + C^8\ H^8, H^4\ O^2 = S^2\ O^6, H^6\ O^2 + S_2$
$O^6, C^8\ H^8, H^6\ O^3.$

Es decir, que 4 átomos de ácido sulfúrico concentrado y 1 átomo de alcohol forman 2 átomos de ácido sulfúrico bihidratado ó sesquihidratado y 1 átomo de ácido sulfovínico.

De aquí se sigue, que un esceso de alcohol no puede servir de nada en esta reaccion, y que un ácido sulfúrico que

estuviera hidratado ó sesquihidratado no produciria ácido sulfovínico á la temperatura ordinaria. Estos resultados los confirma la esperiencia, al menos para el ácido hidratado.

No se obtiene ninguna razon positiva para representar el ácido sulfovínico por una ú otra de las dos fórmulas precedentes; pero la accion del ácido sulfúrico anhidro sobre el alcohol, y el límite á que esta accion se detiene, me inclinan á optar por la primera.

Las observaciones que preceden y las relaciones que acabamos de indicar solo se refieren á una mezcla de alcohol y de ácido sulfúrico verificadas en calor, y tal por ejemplo, cuando se obtiene haciendo evaporar el alcohol en el bacio y absorviendo su vapor por medio del ácido sulfúrico concentrado.

Cuando se verifica una mezcla repentinamente, el calor que se desenvuelve cambian los resultados, al menos si se ha de juzgar por los esperimentos de M. Hénnell. Mezclando ácido sulfúrico concentrado con su peso de alcohol cuya densidad sea de 0,82, se ha observado que por el calor desenvuelto, se convierten cerca de las tres quintas partes del ácido sulfúrico en ácido sulfovínico. Si se calienta esta mezcla la cantidad de ácido sulfovinico disminuye á medida que se desprende el eter. Añadiendo agua, para reemplazar al eter que se evapora y prevenir la concentracion del ácido, se puede prolongando la ebullicion reproducir al ácido sulfúrico en su totalidad y hacer desaparecer al ácido sulfovínico.

M. Hénnell encuentra el ácido sulfúrico concentrado mezclado con su peso de agua, y cuatro partes de alcohol, de una densidad de 0,82, puede producir ácido sulfovínico, no por efecto de la mezcla, sino por una ebullicion que se prolonga hasta espulsar una cantidad de materia igual en peso al alcohol que se ha empleado.

SULFOVINATOS.

3219. Todos los sulfovinatos son, como ya hemos dicho, solubles en el agua, y muchos en el alcohol; esto permite el que se los pueda separar con facilidad de los sulfatos correspondientes. Generalmente cristalizan bajo formas muy hermosas; pero algunas veces tambien en lentejuelas nacaradas de un aspecto graso.

Sometiendo á la accion del calor á los sulfovinatos alcalinos, se descomponen á una temperatura de 200°. Por esta reaccion se desprende agua, ácido sulfuroso, algunas señales de ácido carbónico, y un aceite que Serullas considera como idéntico al aceite pesado de vino. En mi opinion esta es una cuestion que reclama nuevos estudios: por residuo quedan sulfatos mezclados con carbon.

Cuando se calientan ciertos sulfovinatos, tales como el de potasa, con el ácido sulfúrico concentrado, en cantidad precisamente igual á la que exige la saturacion de la base mineral, se obtiene, segun M. Hennell, un verdadero eter sulfúrico. Si se añade al sulfovinato su peso de agua, y despues la cantidad proporcional de ácido sulfúrico, se obtiene alcohol puro por la destilacion. M. Hennell considera á estos esperimentos como á propósito para demostrar que el ácido sulfovínico juega un papel esencial en la eterificacion. La primera de estas opiniones me parece, en efecto, digna de todo el interés de los químicos.

Si se calienta un sulfovinato con un esceso de base alcalina hidratada, se desprende tambien alcohol, sin que se desprenda ninguna señal de eter.

M. Serullas se ha asegurado que haciendo hervir mucho

tiempo á los sulfovinatos con el agua, y teniendo cuidado de renovar esta, se convierten en alcohol que se desprende y en bisulfatos, ó bien en ácido sulfúrico y en sulfatos neutros. Los sulfovinatos contienen unas cantidades de agua que varían: el de potasa contiene dos átomos; todos los demas contienen seis. El análisis del primero demuestra claramente que á los sulfovinatos no se los puede considerar como unas sales con base de alcohol. No se conoce ningun sulfovinato seco; pero es necesario confesar que se han hecho pocos esfuerzos para obtener semejantes sales.

Los sulfovinatos se preparan, ya sea por medio de los resíduos de la formacion del eter sulfúrico, ya por medio de una mezcla de alcohol y de ácido sulfúrico concentrado en pesos iguales; esta mezcla se eleva hasta la ebullicion, y se la deja enfriar. Saturando por medio de los carbonatos de cal, de barita ó de plomo, á uno ú otro de estos licores, suministran unos sulfatos insolubles que se separan por el filtro, y unos sulfovinatos solubles que se concentran y se los hace cristalizar. Durante la evaporacion, que debe practicarse al vapor ó al baño maría, es necesario economizar el fuego, porque de lo contrario una parte de la sal se trasformaria en alcohol, en ácido sulfúrico y en sulfato.

Cuando se obtienen los sulfovinatos que acabamos de mencionar, es muy facil estraer de ellos el ácido sulfovínico, ó hacerlos hervir para la preparacion de nuevos sulfovinatos. En efecto, basta descomponerlos por el ácido sulfúrico ó por los sulfatos: en el primer caso, el ácido sulfovínico queda libre; en el segundo se forma un sulfovinato soluble y un sulfato insoluble que se le separa.

3220. *Sulfovinato de potasa.* Este cristaliza en escamas micáceas y nacaradas como el ácido bórico. Es graso al

tacto y de un sabor amargo; se disuelve muy bien en el agua, y apenas se altera por la accion del aire. Cuando se le calienta, se funde y suministra un vapor que se inflama, y deja por resíduo sulfato de potasa.

El sulfovinato de potasa se compone de:

1 at. sulfato de potasa. . . .	52,9
1 at. ácido sulfúrico. . . .	24,3
1 at. hidrógeno bicarbonado. .	17,3
2 at. agua.	5,5
	100,0

Este análisis es notable, por ser el primero que ha dado una idea clara de la composicion de los sulfovinatos. El primero que le practicó fue M. Hennell, y despues fue repetido por M. Marchant. La cantidad de agua contenida en esta sal prueba lo suficiente que á los sulfovinatos no se los puede considerar como á unas sales de alcohol.

Sulfovinato de sosa. Este suministra unos cristales paralelipípedos que se eflorecen por el contacto del aire; algunas veces se trasforman en masas granugientas en forma de coliflores. Este compuesto es muy amargo. Se disuelve en el doble de su peso de agua fria, y en su peso de agua hirviendo.

El sulfovinato de sosa está formado de:

1 at. sulfato de sosa. . . .	42,7
1 at. ácido sulfúrico. . . .	24,0
1 at. hidrógeno bicarbonado. .	17,1
6 at. agua.	16,2
	100,0

Sulfovinato de barita. Esta sal cristaliza en hermosas tablas cuadradas, y no se alteran por el contacto del aire, pero que pierden an el bacío 4,3 por 100 de agua. Esta sal es muy soluble en el agua é insoluble en el alcohol. Sometida á la destilacion produce ácido sulfuroso, agua empirreumática y aceite pesado de vino.

Ordinariamente se la prepara neutralizando los residuos del eter por medio del carbonato de barita, y poniendo en una estufa el líquido esprimido y filtrado. Al cabo de algunos dias se obtienen unos cristales muy brillantes y dotados de trasparencia, cuya forma es la de unas tablas comprimidas de cuatro caras, que son inalterables al aire. Calentando estos cristales al soplete, se ennegrecen y esparcen un olor de eter y de ácido sulfuroso. Prolongando en ellos el calor, queda un esmalte lechoso formado de sulfato de barita.

Esta sal está compuesta de:

1 at. sulfato de barita. . . .	54,9
1 at. ácido sulfúrico. . . .	18,9
1 at. hidrógeno carbonado. . .	13,4
6 at. agua.	12,8
	100,0

Habiendo espuesto M. Magnus esta sal á la accion de una temperatura de 62°,5, ha observado que perdia dos átomos de agua, como en el bacío en frio; en los dos casos, la sal restante retiene precisamente el agua que necesita para formar alcohol con su hidrógeno carbonado. Si se la espone demasiado tiempo á la temperatura de 62°,5, pierde inmediatamente el vapor alcohólico y se convierte en ácido, separándose al mismo tiempo del sulfato de barita. Cuando se espone el sulfato de barita á la accion del bacío y á una temperatura de 160°, pierde una quinta parte de su peso; pero se hace graso y su constitucion se altera como por la destilacion.

Sulfovinato de cal. Despues de haber saturado el resíduo del eter por medio del carbonato de cal dilatado ó de la cal apagada, se esprime y filtra el licor, que se hace evaporar en seguida en el baño de arena hasta que casi tenga la consistencia de jarabe. Si durante la evaporacion se deposita un poco de yeso, será necesario filtrar de nuevo el licor. El líquido se espone en una cápsula al contacto del aire ó en una estufa, y la sal cristaliza al cabo de algunos dias en tablas cuadriláteras, cuyos ángulos estan disecados; estos cristales no se alteran por el contacto del aire. La disolucion cristaliza con lentitud, pero concluye, sin embargo, por cristalizar enteramente, á escepcion de un poco de agua madre que es ácida. Por esto se comprende que cuando la sal se evapora en masa atrae la humedad que tiene á su alrededor.

Los cristales tienen un sabor ligeramente azucarado, y son muy solubles en el agua y en el alcohol. Conduciéndolos al bacío seco pierden su trasparencia con el agua de cristalizacion.

Echando esta sal en un crisol de platino enrojecido, arde produciendo llama, la masa se ennegrece y queda sulfato de cal. El sulfovinato de cal contiene:

1 at. sulfato de cal.	41,8
1 at. ácido sulfúrico. . . .	24,4
1 at. hidrógeno bicarbonado. .	17,3
6 at. agua.	16,5
	100,0

El sulfovinato de cal, al desecarse en el bacío, pierde, segun Serullas, 4 átomos de agua.

Si despues de haberle desecado con mucho cuidado se le calienta suavemente en una retorta, se hincha, adquiere un color negro, y pasa al recipiente un líquido alcohólico, empirreumático, acompañado de un aceite amarillo que se precipita en el fondo del agua. Este aceite no es otra cosa que el aceite pesado de vino. Por último, pasa gas ácido sulfuroso, y en la retorta queda por resíduo sulfato de cal mezclado con un poco de carbon.

Serullas considera la destilacion del sulfato de cal como el medio mas á propósito para obtener el aceite pesado de vino.

3221. *Sulfovinato de hierro.* El ácido sulfovínico disuelve al hierro metálico, con efervescencia y desprendimiento de hidrógeno. La disolucion es incolora, tiene un sabor algo dulce, y no se precipita por el hidroclorato de barita. Dejándola evaporar espontáneamente, se obtienen unos prismas de cuatro caras y de un color amarillo claro. Estos cristales se eflorecen al contacto del aire, y pierden su trasparencia en algunos dias.

Cuando se hace uso de los resíduos del eter para formar el sulfato de hierro, empleándolos para disolver las recortea-

duras de chapa de hierro, debe formarse mucho sulfovinato de hierro; pero una ebullicion prolongada la hará, á no dudarlo, desaparecer en su totalidad.

Sulfovinato de plomo. A este se le obtiene, como ya hemos dicho, saturando una mezcla de alcohol y de ácido sulfúrico por medio del carbonato de plomo. El licor debe evaporarse, despues de filtrado, en el baño de arena. El líquido no se descompone por una ligera ebullicion; pero continuando en hacerle hervir, se deposita un poco de sulfato de plomo. Abandonando el licor al contacto del aire, se cubre de una película de carbonato de plomo.

Evaporándole con lentitud deja una masa salina, que absorve de tal manera la humedad de la atmósfera, que en pocas horas cae en delicuescencia.

La sal desecada apenas exige la mitad de su peso de agua para disolverse; esta sal es muy soluble en el alcohol.

Por la destilacion suministra aceite pesado de vino, y queda por resíduo sulfato de plomo mezclado con un poco de carbon.

Tal es el producto obtenido por M. Vogel. Boullay y yo hemos obtenido en estas circunstancias una sal ácida cristalizada en agujas del aspecto de la seda.

El examen de los sulfovinatos de plomo, merece, pues, repetirse.

Sulfovinato de cobre. Este se prepara directamente, haciendo disolver el carbonato de cobre en el ácido sulfovínico. La disolucion produce, por la evaporacion, unos cristales azules en forma de tablas anchas, muy solubles en el agua y solubles en el alcohol. Esta sal no se precipita por el hidroclorato de barita. Pasa al estado de sulfato cuando se la calienta á una temperatura superior á la del agua hirviendo, ó ane-

cuando se le hace hervir mucho tiempo en el agua. Es facil obtenerle por medio del sulfovinato de barita y del sulfato de cobre. Esta sal contiene probablemente 6 átomos de agua. Nosotros la hemos atribuido á 8, porque no hicimos otra cosa que desecarla, comprimiéndola entre unas hojas de papel sin cola. Es necesario analizarla de nuevo, despues de haberla desecado por la simple esposicion del aire.

Acido etiónico.

Sertuerner, *An. de quim. y de fis.*, tom. XIII, pag. 62.
Magnus, *An. de quim. y de fis.*, tom. LII, pag. 155.

3222. En 1818, cuando los esperimentos de M. Davit estaban ya olvidados al poco mas ó menos, describió M. Sertuerner de una manera confusa tres ácidos que resultan de la accion recíproca del ácido sulfúrico y del alcohol. Llamó proto-etiónico al que nosotros llamamos sulfovínico, y deuto-etiónico y trito-etiónico á otros dos ácidos cuya existencia pareció tan incierta, que se fijó muy poco la atencion sobre ellos. Sin embargo, M. Magnus ha vuelto á encontrar en estos últimos tiempos los ácidos de M. Sertuerner, ó al menos una cosa análoga.

Vamos á describir estos nuevos cuerpos, llamando al primero *ácido etiónico*, y al segundo *ácido isetiónico*. Se advertirá que efectivamente estos dos ácidos son isoméricos, no solamente entre sí, sino tambien, segun mi parecer, con el ácido sulfovínico propiamente dicho. Estos cuerpos solo difieren por el agua.

Los dos ácidos ante dichos resultan de la accion del ácido ulfúrico anhidro sobre el alcohol.

Si se hace pasar ácido sulfúrico anhidro sobre el alcohol absoluto, se desprende, cuando la temperatura está elevada, ácido sulfuroso y un olor de aceite de vino. Pero impidiendo la elevacion de temperatura y conduciendo la operacion con lentitud, queda absorvido todo el ácido sulfúrico por el alcohol, y se forma un líquido oleaginoso sin desprendimiento de ningun gas. Si se emplea una cantidad de alcohol demasiado corta, se forman unos cristales de ácido sulfúrico anhidro, que se conservan mucho tiempo debajo del líquido de que acabamos de hablar; estos cristales se disuelven cuando se añade alcohol. Cuando la cantidad que se ha puesto de este líquido ha sido desde luego la suficiente, el líquido que se produce se mezcla con el agua, sin desprendimiento sensible de calor.

Saturando esta disolucion acuosa por la barita, se obtiene un precipitado considerable de sulfato de esta base, y al mismo tiempo una sal soluble de barita que se descompone con mucha facilidad, y que no se la puede evaporar sino en el bacío.

Esta nueva sal contiene ácido sulfúrico, pero no sulfovinato de barita, porque este es soluble en el alcohol, cristaliza y produce, por una temperatura elevada, ácido sulfuroso y aceite dulce. La nueva sal, por el contrario, no se disuelve en el alcohol, ni puede cristalizar de ninguna manera; no suministra aceite dulce cuando se eleva su temperatura á un alto grado, y sí solamente una gran cantidad de ácido sulfúrico, esparciendo al mismo tiempo un olor empirreumático particular.

Este cuerpo contiene, segun M. Magnus:

2 at. ácido sulfúrico.	41,3
1 at. barita.	39,4
8 at. carbono.	12,6
8 at. hidrógeno.	2,1
2 at. agua.	4,6
	100,0

La formacion del nuevo ácido contenido en esta sal se verifica de tal manera, que sobre 4 átomos de ácido sulfúrico anhidro que se emplean, hay 3 que se convierten en ácido etiónico, y otro que se hidrata, como lo espresa la fórmula siguiente:

Materias empleadas.	Acido etiónico.	Acido sulfúrico hidratado.
$8\,SO^3$	$6\,SO^3$	$2\,SO^3$
$3\,H^8C^8, H^4O^2$	$3\,H^8C^8, H^2O$	H^6O^3

Haciendo pasar ácido sulfúrico anhidro al eter, se obtiene un líquido amarillo, análogo al que suministra el alcohol, y se mezcla con el eter en todas proporciones; el agua, sin embargo, separa el esceso de eter, y al mismo tiempo el aceite pesado de vino que se produce por la reaccion. El líquido acuoso, tratado por la barita, suministra sulfato y etionato de barita.

La formacion del aceite pesado de vino y la del ácido etiónico, en esta circunstancia, pueden aclarar mucho la teoría de los éteres, si como imagino la primera se representa por SO^3, C^8H^8, H^2O, y la segunda por $SO^3, C^4H^4, HO\frac{1}{2}$, porque una y otra resultarán de la union pura y sencilla del

ácido sulfúrico con el eter. En esta reaccion no deberá producirse, por lo tanto, ácido sulfúrico hidratado.

El etionato de barita se descompone con estremada facilidad, produciendo sulfato de barita, sobre todo en caliente. La descomposicion del ácido etiónico libre se verifica mas facilmente todavía. Uno de los productos mas notables de esta descomposicion es un ácido isomérico con el ácido etiónico.

Acido isetionico.

Magnus, *An. de quim. y de fis.*, tom. LII, pag. 155.

3223. Este nuevo ácido, entrevisto ya por Sertuerner, ha sido reconocido por M. Magnus en los productos que resultan de la alteracion que esperimenta el etionato de barita por el calor. Haciendo hervir una disolucion de esta sal y saturándola de nuevo con la barita para privarla del ácido sulfúrico que ha quedado libre, se obtiene sulfato de barita en abundancia, y una sal soluble de esta base que contiene ácido sulfúrico. Este cristaliza y se distingue esencialmente, bien sea del sulfovinato de barita, bien del etionato que le ha originado. En el alcohol se disuelve con mucha dificultad; pero, sin embargo, mas facilmente que el etionato: de suerte, que si la descomposicion de este último no ha sido completa, y resulta por lo tanto una mezcla de estas dos sales, se las puede separar por medio de un esceso de alcohol concentrado.

El isetionato de barita cristaliza facilmente de su disolucion alcohólica ó acuosa. Puede resistir á una temperatura de 200° sin descomponerse ni perder su agua. Elevando mas la temperatura, se hincha, elevándose de una manera singu-

lar, ennegrece, desprende un líquido que no ha sido analizado, y exhala un olor penetrante particular.

Esta sal posee la propiedad de detonar con violencia cuando se la mezcla con el clorato de potasa ó con el salitre, y en seguida se calienta la mezcla. Este efecto no puede evitarse ni aun por una proporcion bastante grande de carbonato de sosa; así, no ha sido posible determinar con una exactitud perfecta la cantidad de ácido sulfúrico que contiene esta sal. El procedimiento que dá mejor resultado consiste en reducir á polvo muy fino una mezcla de esta sal, con tres veces su peso de salitre, y una cantidad semejante de carbonato de sosa; echarla por pequeñas porciones en un crisol de platino caliente de antemano, y cubrir con prontitud el crisol cada vez que se pone una de estas pequeñas cantidades. M. Magnus ha encontrado en esta sustancia por el análisis:

Acido sulfúrico. . . .	41,5
Barita.	39,6
Carbono.	12,8
Hidrógeno.	2,0
Agua.	4,8
	100,7

Esto establece una perfecta identidad de composicion entre esta sal y la precedente.

3224. Se advierte, segun lo que precede, que el estudio de los ácidos sulfovínico, etiónico é isetiónico, dista mucho de hallarse concluido. Sería una temeridad el asegurar que ya no se podria variar el modo de considerar á esta clase de cuerpos. En el estado presente de la esperiencia adquirida

sobre ellos, se puede, sin embargo, asegurar que considerándolos como unas bisales isoméricas de hidrógeno bicarbonado, se dá una idea exacta de su constitucion. Tal vez entre ellos hay algunos que se reunirán mas adelante al ácido particular, obtenido por M. Mitscherlich por medio de la bencina y del ácido sulfúrico anhidro.

En todo caso importa variar las sales formadas por estos ácidos, y analizarlas con cuidado; sobre todo importa estudiar la accion del hidrógeno bicarbonado puro sobre el ácido sulfúrico hidratado ó anhidro, y hacer constar si se forman nuevos ácidos ó alguno de los ya descritos.

En el artículo siguiente se advertirá que todavía no es conocido el sulfato neutro de hidrógeno bicarbonado. Por lo tanto, estamos en camino de obtenerle, y sería de grande interés examinar bajo este aspecto, con cuidado, la naturaleza de los aceites que se obtienen destilando los sulfovinatos.

Eter sulfatico.

Este es el *sulfato de hidrógeno carbonado* de Serullas, y el *aceite pesado de vino* de los autores antiguos. Yo emplearia con preferencia esta última denominacion, por el motivo que se verá mas adelante.

Hellot, *Mem. de la acad. de ciencias*, año de 1739, pag. 62.
Davit, *An. de quim. y de fis.*, tom. XXXIV, pag. 303.
Vogel, *Díar. de farm.*, tom. VI, pag. 1.
Hennell, *An. de quim. y de fis.*, tom. XXXV, pag. 154.
Serullas, *An. de quim. y de fis.*, tom. XXXIX, pag. 153.
Liebig, *An. de quim. y de fis.*, tom. XLVII, pag. 194.

3225. Parece que la materia de que se trata era ya conocida de Paracelso, que la designaba bajo el nombre de *aceite dulce de bitriolo*. Mas adelante recibió el de *aceite dulce de vino*, que ha conservado hasta el presente.

Entre los químicos que han trabajado sobre este aceite, *Hellot* es el que se ha ocupado con mas interés. Así, se le deben muchas observaciones importantes que han pasado por nuevas en estos últimos tiempos.

Este químico observó que destilando el alcohol con el ácido sulfúrico concentrado, se formaba una materia oleaginosa que era mas pesada que el agua, pero que puesta en contacto con una gran cantidad de este líquido, se hacia mas ligera que él al cabo de algun tiempo. Parecerá que Hellot no ha podido ignorar la facultad cristalizable de este aceite mas ligero, porque en sus ensayos ha obtenido una clase de alcanfor que recuerda el producto análogo observado de nuevo por los Sres. Hennell y Serullas.

Sea como quiera, despues del trabajo de Hellot hasta estos últimos tiempos, el aceite de vino no habia escitado ninguna atencion; y á pesar de algunas investigaciones recientes dirigidas con mucho cuidado, dista mucho todavia de ser bien conocida.

Para obtener el aceite pesado de vino, destila Serullas una mezcla compuesta de una parte de alcohol y dos partes y media de ácido sulfúrico concentrado. En esta destilacion se forma un poco de eter, despues un líquido oleoso amarillo, acompañado de un licor acuoso y ácido, unas veces mas pesado y otras mas ligero que él.

Se decanta este líquido oleoso; se le lava con agua fria; se le decanta de nuevo, y se le coloca sobre el recipiente de la máquina neumática al lado de dos cápsulas, que contienen la

una ácido sulfúrico concentrado y la otra potasa en pedazos. El ácido sulfuroso, el agua, el alcohol y el eter, si le contiene, son absorvidos poco á poco, y al cabo de uno ó dos dias, la materia queda pura ó al menos tan pura cual ha podido serlo hasta el presente.

El aceite de vino presenta unas variaciones muy singulares en su color; en el momento de reunirse en los recipientes es amarillo; en el vacío toma diversos matices sucesivos de verde y de azul. Espuesto al aire en seguida pierde su color, y cuando se le vuelve al vacío ó se le calienta le vuelve á tomar.

Este aceite tiene un olor aromático y penetrante, y un sabor fresco un poco amargo; se disuelve en el alcohol y en el eter, pero de ninguna manera en el agua. Su densidad es de 1,133. Su composicion muy variable, como se puede juzgar por los análisis siguientes.

	Hennell.	Serullas.	Liebig.	Dumas.
Carbono. . . .	53,7	33,0	33,2	45,3
Hidrógeno. . , .	8,3	5,5	5,4	7,9
Acido sulfúrico. .	37,0	55,0	55,6	«
Agua.	«	6,1	5,8	«
	99,0	99,6	100,0	

Yo añado que este producto no me ha dado la misma composicion en dos preparaciones consecutivas, de manera que es evidente que este cuerpo solo es una mezcla.

Es de presumir que este aceite contiene al verdadero eter

sulfúrico (1) ó sulfático, SO^3, C^8 H^8, H_2 O; pero mezclado con carburo de hidrógeno que se encuentra en disolucion, y cuya proporcion varia. Esta es al menos la opinion que admitimos aqui. El verdadero eter sulfático contendrá

1 at. ácido sulfúrico.	501,16	51,6
8 at. carbono. . .	306,08	31,5
10 at. hidrógeno. . .	62,50	6,8
1 at. oxígeno. . .	100,00	10,1
	969,74	100,0

Parece que Serullas se habia aproximado mucho, pero por casualidad, porque siguiendo su método de una manera escrupulosa solo se obtiene unos productos enteramente variados.

El aceite pesado de vino nos ofrecerá por lo tanto unas propiedades mistas que dependen á la vez de la presencia del carburo de hidrógeno, y de la del eter sulfático que contiene.

Abandonado debajo del agua se pone en ebullicion con este mismo líquido, y se convierte poco á poco en ácido sulfovínico y probablemente en alcohol, separándose al mismo tiempo una cantidad mas ó menos grande de este carburo de hidrógeno oleoso, que es mas ligero que el agua, advirtiendo que si se prolonga la ebullicion solo se formará ácido sulfúrico, alcohol y aceite ligero, quedando destruido en todo el ácido sulfovínico.

(1) No pudiéndome servir del término « eter sulfúrico » que seria la palabra propia, para designar al sulfato de hidrógeno carbonado correspondiente á los otros éteres, imagino que haciendo una ligera modificacion en este nombre, hará imposible toda confusion y le dejaria por lo tanto su significacion entera.

Si se calienta el aceite pesado con las disoluciones alcalinas, se convierte en sulfovinato y en alcohol probablemente, quedando libre y separado el aceite ligero.

El potasio no obra en frio sobre el aceite pesado: en caliente se forma sulfuro de potasio, y sulfato de potasa.

Si se pudiera obtener el eter sulfático puro, daria bajo la influencia del agua ó de la potasa, alcohol y ácido sulfovínico ó sulfovinato de potasa sin aceite, como se verifica con el sulfato neutro de metilena.

Serullas considera al aceite que se obtiene destilando los sulfovinatos, como idéntico al aceite pesado de vino, que acabamos de describir; pero se concibe que esta opinion no tiene ya grande importancia desde que se advirtió que el último de estos cuerpos era tan variable.

Aceite ligero de vino.

3226. Acabamos de ver que el aceite pesado de vino, puesto en contacto con el agua ó con los álcalis disueltos, suministra un aceite ligero, que probablemente existia como mezclado en el producto. Cualquiera que sea el orígen, este aceite ligero es muy interesante.

El color de esta sustancia es algo amarillo, como el aceite de olivas, y al poco mas ó menos tiene la misma consistencia que este. Posee un olor propio que se desenvuelve cuando se le calienta ó cuando se le frota entre los dedos. Su densidad es igual á 0,917 ó á 0,920. Segun Serullas hierve á 280°, pero yo creo que su punto de ebullicion es variable; se solidifica á los 35° bajo 0; no conduce la electricidad cuando está seco, y mancha el papel como los aceites grasos.

Segun M. Hennell y M. Serullas contiene al carbono y al

hidrógeno átomo por átomo, como el hidrógeno bicarbonado.

Cuando se ha tratado el aceite pesado de vino por el agua, hasta privarle de su eter sulfático y convertirle en ácido sulfovínico, se puede obtener un nuevo producto abandonando asimismo el aceite ligero y el agua ácida. Se introduce el todo en una cápsula y se la espone en un sitio fresco; en invierno se advierte de un dia á otro el producto de numerosos cristales en medio del aceite. Estos son unos prismas cruzados en todos sentidos. Al cabo de algunos dias se los puede separar y enjugarlos entre algunas hojas de papel sin cola.

Esta nueva sustancia es muy brillante; cristaliza en largos prismas trasparentes; no tiene sabor, es friable y cruge comprimiéndola entre los dientes. Calentándola toma un olor aromático particular análogo al del aceite dulce de vino. Se funde á 110° y se volatiliza á 260. El alcohol y el eter la disuelven, pero el agua no tiene accion sobre ella. Su densidad es igual á 0980.

M. Hennell y M. Serullàs han analizado este producto singular. Ambcs, pero sobre todo este último, han hallado que es isomérica con el aceite ligero de vino, y tambien con el hidrógeno bicarbonado, còn la metilena, con el hidrógeno cuadricarbonado, con la parafina y con el aceite sólido de rosas, porque en todos estos cuerpos tan diversos, estan reunidos átomo por átomo el carbono y el hidrógeno.

Acido fosfovinico.

Lassaigne, *An. de quim., y de fis.*, tom. XIII, pag. 294.
Pelouce, *An. de quím., y de fis.*, tom. LII, pag. 37.
Liebig, *An., de quim., y de fis.*, tom. LIV, pag. 31.

3227. Los antiguos esperimentos de M. Boullay (padre)

habian probado que era muy posible la conversion del alcohol en eter por medio del ácido fosfórico, y esto condujo naturalmente á buscar si existian en él los fosfovinatos. Los primeros ensayos de este género son debidos á M. Lassaigne; pero los esperimentos mas decisivos y estensos sobre esta clase de sales, son debidos á M. Pelouce que ha fijado su verdadera constitucion.

El ácido fosfovínico se prepara por un procedimiento análogo al que suministra al ácido sulfovínico.

Despues de haber hecho disolver el fosfovinato de barita en el agua, se vierte en ella poco á poco, ácido sulfúrico dilatado, hasta que ya no se produzca ningun precipitado. Entonces se filtra y evapora el licor, primeramente á fuego descubierto, despues en el vacío desecado por el ácido sulfúrico. Se obtiene un líquido que adquiere la consistencia de un aceite espeso, sin que pueda concentrarse ya mas; pero que sin embargo no se descompone á la temperatura ordinaria en el vacío, como el ácido sulfovínico.

A este ácido se le puede obtener igualmente descomponiendo el fosfovinato de plomo por el hidrógeno sulfurado. Este es un cuerpo de un sabor mordiente y muy ácido; no tiene olor ni color; su consistencia es oleaginosa, enrojece con mucha fuerza el color azul del tornasol. Se disuelve en todas proporciones en el agua, el alcohol y el eter; resiste perfectamente á una ebullicion prolongada, cuando está disuelto en muchas veces su volúmen de agua. Se descompone á esta misma temperatura cuando está á su maximum de concentracion, y produce desde luego una mezcla de eter y de alcohol, despues gas hidróheno carbonado, algunas señales de aceite dulce de vino, y un resíduo de ácido fosfórico mezclado con carbon.

No se le ha obtenido solidificado en cantidad suficiente para poderle analizar. Sin embargo, cuando está muy concentrado se forman en él unos cristales. Un frio de 22° no aumenta la cantidad de estos cristales.

El ácido fosfovínico coagula la albumina. No se ha advertido la más leve diferencia entre el ácido fosfovínico y los fosfovinatos preparados con los ácidos fosfórico y parafosfórico.

El ácido fosfovínico dilatado en agua y puesto en contacto en frio con el zinc ó el hierro, produce un desprendimiento abundante de gas hidrógeno, y forma un fosfovinato de protóxido de hierro ó de zinc. Desprende al ácido carbónico de todos los carbonatos, y forma con sus óxidos unas sales cuya mayor parte son solubles.

El ácido sulfúrico y el agua de barita no enturbian su disolucion acuosa.

Este ácido es una bisal como el ácido sulfovínico, es decir, que está formado de C^8 H^8, P^2 O^5, y una cantidad de agua que no se ha determinado todavía.

Fosfovinatos. Los fosfovinatos que hemos tenido ocasion de estudiar, son unas sales sesquibásicas. Poseen unas propiedades muy análogas á las de los sulfovinatos. Los fosfovinatos alcalinos y terrosos, son la mayor parte solubles en el agua; lo mismo se verifica con la mayor parte de los otros.

Así el cloruro de magnesia, el protocloruro y el percloruro de hierro, los cloruros de niquel, de platino, de cobre y de oro, no se precipitan de sus disoluciones acuosas por el fosfovinato de barita. Estas sales forman por el contrario unos precipitados mas ó menos abundantes en las sales de estaño que se hallan al mínimum de oxidacion, en las sales mercuriales, y en las de plata, de plomo y de cal.

Todos los fosfovinatos preparados por doble descomposicion se disuelven en los ácidos debilitados.

Los que son solubles, tales como los de potasa, de sosa, de amoniaco y de magnesia, se obtienen muy facilmente descomponiendo por el fosfovinato de barita los sulfatos de estas diversas bases.

3228. *Fosfovinato de barita.* Para obtener esta sal que sirve de punto de partida á todos estos productos, se hace una mecla de 100 gramas (2000 granos) de alcohol á 95° centesimales y de 100 gramas de ácido fosfórico, cuya consistencia debe ser la de un jarabe muy espeso; esta mezcla se sostiene durante algunos minutos á una temperatura de 60 á 80°. Al cabo de 24 horas se dilata en siete ú ocho veces su volúmen de agua, y se neutraliza por el carbonato de barita reducido á polvo fino. En seguida se hace hervir al licor para volatilizar el esceso de alcohol, se le deja enfriar hasta cerca de los 70° y se le filtra. Por el enfriamiento cristaliza una hermosa sal blanca que se deposita ordinariamente bajo la forma de láminas exagonales. Este es el fosfovinato de barita.

Una vez obtenida esta sal se emplea facilmente para la preparacion de los otros fosfovinatos, y para las del ácido fosfovínico.

El fosfovinato de barita es blanco, no tiene olor; tiene un sabor desagradable, salado y amargo al mismo tiempo, como el de todas las sales solubles de barita. Se eflorece por el contacto del aire; pero con una lentitud estremada. Es insoluble en el alcohol y el eter, que le precipitan inmediatamente de su disolucion acuosa.

Su solubilidad en el agua es notable porque no crece con la temperatura y ofrece un máximum hácia los 40°, y otro hácia los 55°. Antes ó despues de estos términos deja depo-

sitar sal su disolucion saturada. Hé aquí la tabla de esta solubilidad :

100 partes de agua disuelven á

0°.	3,40
5°.	3,70
20°.	6,72
40°.	9,36
50°.	7,96
55°.	8,89
60°.	8,08
80°.	4,49
100°.	2,80

M. Pelouce cuyo trabajo nos sirve de guia ha tratado de marcar la curva de esta solubilidad; los dos máximos que se dejan ver parecen indicar algun error que se le ha escapado, en la determinacion de la solubilidad para los puntos comprendidos entre 40 y 55°,

Este fosfovinato sometido á la accion del calor, pierde una parte de su agua de cristalizacion, es decir, cerca de los 30 centésimos de su peso, y toma el aspecto brillante del nacar y de las perlas. No empieza á descomponerse hasta un poco antes del rojo oscuro, y entonces produce agua, gases hidrógenos carbonados, algunas señales apenas sensibles de alcohol y de eter, y un resíduo que consiste en una mezcla de fosfato neutro de barita y de carbon muy dividido. No se forma ni aceite dulce de vino, ni hidrógeno fosforado.

El fosfovinato de barita cristaliza bajo diferentes formas que se derivan todas de un prisma muy corto con base romboidal.

El ácido nítrico puesto en contacto en frio con el fosfovinato de barita, le hace opalino; se forma ácido fosfovínico y nitrato de barita que se pueden facilmente aislar por medio del alcohol, en el cual es insoluble.

El fosfovinato de barita desecado y caliente con el carbonato de potasa no produce alcohol, como lo verifica el sulfovinato de la misma base. La mezcla no se destruye ni empieza á ennegrecer hasta un poco antes del fuego rojo oscuro, sin que la presencia del carbonato de potasa tome parte en el fenómeno. Segun el análisis de M. Pelouce y de M. Liebig el fosfovinato de barita en esta forma de:

1 at.	fosfato neutro de barita.	2806,0 ó bien	60,7
8 at.	carbono.	306,0	6,6
10 at.	hidrógeno.	62,6	1,3
1 at.	oxígeno.	100,0	2,2
12 at.	agua.	1350,0	29,2
		4624,6	100,0

Esta fórmula demuestra inmediatamente, cual es la cantidad de agua que pierde la sal por su desecacion á 200° por ejemplo. Esta cantidad es de 29,1 segun M. Liebig y de 30 ,5 segun M. Pelouce. La sal desecada contiene pues $P2\ O5 + 2\ Ba\ O + H^8\ C^8 + H^2\ O$. Los dos átomos de agua que quedan no se separan hasta el momento en que la sal sedescompone.

3229. M. Pelouce ha suministrado los principales rasgos de la historia de los fosfovinatos siguientes.

El fosfovinato de potasa cristaliza con macho trabajo y muy confusamente. Es muy delicuescente y fusible en su agua de cristalizacion. Lo mismo se verifica con el de sosa.

El de cal es muy poco soluble y se precipita bajo la forma de pequeñas láminas estremadamente brillantes y micáceas, cuando se vierte fosfovinato de barita en el nitrato ó en el hidroclorato de cal. Se disuelve facilmente en el agua acidulada por el vinagre ó por el ácido fosfovínico.

El fosfovinato de estronciana cristaliza con dificultad; es mucho menos soluble en el agua hirviendo que en el agua tibia; contiene agua de cristalizacion, cuya cantidad no ha sido determinada todavía. El alcohol le precipita de su disolucion acuosa.

El fosfovinato de plata se asemeja mucho, en cuanto á su aspecto y á su poca solubilidad, al de cal, y se obtiene facilmente por doble descomposicion con el nitrato de plata y el fosfovinato de barita. Esta sal contiene agua de cristalizacion.

El de plomo es el mas insoluble de todos, y se precipita sin agua de cristalizacion, pero con los dos átomos de agua que retiene el fosfovinato de barita desecado.

Todas estas sales ofrecen nuevas investigaciones.

ETER HIPONITROSO.

NAVIER Y GROFFROY, *Mem. de là acad. de Paris*, 1742.
BOBES, *Diar. de farm.* tom. I, pag. 478.
WOULEE, *Diar. de farm.*, tom. XXV, pag. 352.
PELLETIER, *Diar. de fis.*, tom. XXVI, pag. 457.
DEYEUX, *An. de quim.*, tom. XXII, pag. 144.
PROUST, *An. de quím.*, tom. XLII, pag. 232.
THENARD, *Mem. de Arcucil*, tom. I, pags. 75 y 359.
BONILLON LAGRANGE, *An. de quím. y de fis.*, tom. XII, pag. 109.

J. Dumas y P. Boullay, *An. de quim. y de fis.*, tomo XXXVII, pag. 19.

3230. El eter hiponitroso, que se ha designado tambien bajo los nombres de eter nítrico y de eter nitroso, parece le obtuvo por primera vez Paracelso. Kunkel le descubrió de nuevo, y se hace de él una mencion detallada en una carta de este químico publicada en 1681. Pero este descubrimiento se hallaba totalmente en el olvido cuando en 1742, Navier, médico en Chalons, llamó la atencion de los químicos sobre esta materia, y dió un nuevo procedimiento para su preparacion.

Despues de esta época el eter hiponitroso ha venido á ser el objeto de las investigaciones de un gran número de químicos; y entre los que han venido á perfeccionar nuestros conocimientos sobre este cuerpo, es necesario citar en primera línea á M. Thenard, que fue el primero que hizo conocer sus verdaderas propiedades. El análisis de este eter ha sido practicado por M. P. Boullay y yo, cuando trabajamos sobre los éteres compuestos.

La dificultad, y aun puede decirse los peligros que presenta la preparacion del eter hiponitroso, han originado un gran número de recetas y de procedimientos para obtener este producto. Me limitaré á describir aquí las principales, siguiendo cuanto me sea posible su orden cronológico.

El procedimiento de Navier, que es el mas antiguo de todos, consiste en tomar una botella de Sevres, de vidrio muy fuerte, y poner en ella 12 onzas de alcohol concentrado; despues añadirla en diversos tiempos 8 onzas de ácido nítrico, agitando á cada adicion la mezcla y teniendo la botella introducida en el agua fria, y mejor todavía en el hielo. Se tapa la botella con un tapon sujeto con una piel, bien atado con

bramante. En esta disposicion se abandona la mezcla á sí misma en un lugar separado, porque con frecuencia se revienta con esplosion. Al cabo de 4 ó 6 dias, cuando ya no se percibe ningun movimiento en el licor, se atraviesa el tapon por medio de un punzon, para que el gas se desprenda poco á poco. Cuando el gas se ha disipado enteramente, se levanta el tapon y se vierte el licor en un embudo, que se tiene tapado con el dedo por su parte inferior; el eter forma en la superficie del líquido una capa que se recoge.

No insistiré en los inconvenientes que ofrece este procedimiento, ni en el peligro que presenta su ejecucion; le cito solo como procedimiento histórico, y no como procedimiento usual.

El doctor Blak ha propuesto verter en una redoma de vidrio una cantidad conveniente de ácido nítrico concentrado; despues sobre este ácido una capa de agua, y sobre este último liquido otra de alcohol, operando con las precauciones necesarias para obtener en la redoma tres capas bien distintas. El frasco se tiene abierto por otra parte, á fin de que los gases puedan desprenderse á medida que se formen. La reaccion se verifica gradualmente, y al cabo de 10 ó 12 horas se halla enteramente terminada, y el eter que se ha formado se encuentra en la parte superior del vaso.

Woulfe hace una mezcla de 8 onzas de alcohol y 6 de ácido nítrico; introduce esta mezcla en un matraz de cuello muy largo, y le adapta al aparato que lleva su nombre. El eter se prepara tambien por este medio, sin el auxilio del calor.

El mismo químico ha indicado el procedimiento siguiente: se ponen en una retorta 4 libras de nitro en polvo; despues se vierte poco á poco una mezcla de 4 libras de ácido

sulfúrico, y 3 y media de alcohol: esta mezcla se prepara de antemano, porque es necesario evitar el emplearla caliente; la retorta comunica por otra parte con un aparato semejante al que se emplea comunmente para la preparacion del eter sulfúrico. En el momento en que se vierte la mezcla sobre el nitrato de potasa, se desprende mucho gas; el eter empieza á destilar, y la operacion se hace enteramente sin necesidad de calentar la retorta. Es necesario tener mucho cuidado con no verter la mezcla sino en pequeñas cantidades cada vez, porque de lo contrario se espone el operador á grandes accidentes.

La Planche destila una mezcla de nitro y de ácido sulfúrico, y hace pasar el ácido nítrico en vapores á un frasco que contiene alcohol; despues destila este alcohol, para separar el eter hiponitroso que se ha ocasionado.

El procedimiento siguiente, indicado por Chaptal y perfeccionado por Prous, se ha seguido despues mucho tiempo. Se toma una gran retorta, à la cual se adapta y enloda un balon de vidrio provisto de un tubo de seguridad. Este primer balon comunica por medio de un tubo con otro balon provisto igualmente de un tubo de seguridad, y al cual estan adaptados tres frascos de Woulfe. Cada uno de estos frascos está lleno de alcohol hasta la mitad. En la retorta se vierte una mezcla de 32 partes de alcohol y de 24 partes de ácido nítrico á 1,3 de densidad. En seguida se calienta la retorta por medio de un horno que se coloca debajo de ella, y que se retira en el momento que empieza la ebullicion. El producto etéreo se encuentra retenido, sobre todo por el alcohol, en el primer frasco. Se satura este licor por un álcali, y se separa el eter por la destilacion.

M. Bonillon Lagrange aconseja poner en un matraz una

mezcla de partes iguales de ácido nítrico á 36° y de alcohol á 40, y hacer pasar á ella una corriente de deutóxido de azoe preparada por medio de la torneadura del cobre y del ácido nítrico. A continuacion del matraz que contiene la mezcla alcohólica, se coloca un aparato de Woulfe, cuyos frascos estan medio llenos de una disolucion de sal marina y colocados en una mezcla refrigerante. El deutóxido de azoe es absorvido en parte, y pasa al matraz; la mezcla se calienta poco á poco, y una vez que ha llegado á la ebullicion, se destila el eter en abundancia. Segun M. Bonillon Lagrange, 8 onzas de alcohol y otro tanto ácido han producido 3 onzas de eter hiponitroso.

Tambien se obtiene este eter mezclando por pequeñas porciones alcohol absoluto y el ácido nitroso que proviene de la descomposicion ignea del nitrato de plomo desecado.

3231. En fin, el procedimiento siguiente, debido á M. Thenard, es el que generalmente se halla adoptado en la actualidad. Se ponen en una retorta de una gran capacidad 500 gramas (10,020 granos) de alcohol á 35°, y otro tanto ácido nítrico á 32°. Esta retorta comunica por unos tubos con cinco frascos dispuestos en aparato de Woulfe: el primer frasco está vacío, y los cuatro restantes llenos hasta la mitad de agua saturada de sal. Cada uno de ellos está por otra parte colocado en un vaso rodeado de una mezcla de hielo y de sal marina.

Cuando el aparato está dispuesto de esta manera, se calienta la retorta por medio de algunos carbones candentes, é inmediatamente empieza á hervir el licor. Entonces se retira al instante el fuego, y como la reaccion va siempre creciendo, es necesario moderarla vertiendo de tiempo en tiempo agua fria sobre la retorta. Sin esta precaucion la accion se hace tan

tumultuosa, que no pudiendo la retorta resistir á la espansion de los gases que se producen, concluye generalmente por destallar, cuyo acontecimiento siempre es muy peligroso.

La operacion queda terminada cuando la ebullicion cesa por sí misma; en la retorta queda un resíduo que forma algo mas de la tercera parte de la cantidad de alcohol y de ácido que se ha empleado. Terminado esto se desenloda el aparato, y se encuentra en el primer frasco un líquido amarillento formado de alcohol, de agua, de ácido nitroso, de ácido nítrico y de eter hiponitroso; el segundo contiene casi la totalidad del eter que sobrenada en el agua salada, y que contiene un poco de ácido y de alcohol.

El tercer frasco solo produce una capa muy delgada de licor etéreo. Estas diferentes capas se separan por medio de un embudo afilado, se las reune y se destilan todas por medio de un calor suave, recogiendo el primer producto en un recipiente rodeado de hielo. El eter que pasa es puro despues de haberle puesto en digestion durante media hora con la cal viva en polvo, que le purga de alguna pequeña cantidad de ácido que puede contener.

Una mezcla de 500 gramas de alcohol y 500 de ácido nítrico, suministran cerca de 100 gramas (2004 granos). A esto añadiré que cuanto mas pequeña es la cantidad de la mezcla sobre que se opera, mas facil de conducir es la operacion, y mayor cantidad de producto se obtiene proporcionalmente; esto se concibe fácilmente en virtud de la violencia con que se verifica la reaccion. Operando sobre 200 gramas de ácido nítrico (4,008 granos) é igual cantidad de alcohol á 40° en una retorta de tres puntas no hay necesidad de enfriar esta rociándola con agua, si se tiene el cuidado de reprimir el fuego tan pronto como empiece la reaccion. La operacion marcha

entonces tranquilamente, y el eter se condensa en su totalidad en el primer frasco refrigerado que contiene agua salada. Entonces se pueden suprimir los otros, lo cual hace mas cómoda la operacion, el aparato menos complicado y la presion mucho menor. De la cantidad de mezcla citada anteriormente se obtienen de 45 á 50 gramas (902 á 1000 granos) de eter purificado por los procedimientos conocidos.

No tengo necesidad de decir que en esta operacion se emplea el agua salada para que no se congele por el contacto de la mezcla refrigerante, como sucederia con el agua comun.

Ademas del eter hiponitroso, se produce en el curso de la reaccion agua, azoe, protóxido de azoe, deutóxido de azoe, ácido nitroso, ácido carbónico, ácido acético, y tambien cierta cantidad de eter acético, de la cual no se le puede purgar al eter hiponitroso sino aprovechando la diferencia de volatilidad que existe entre estos dos cuerpos.

Entre los diferentes productos que quedan en la retorta, hay uno que se ha distinguido bajo el nombre de cristales de Hierne, y que muchos químicos han reconocido como por ácido oxálico. M. Thenard no ha encontrado este cuerpo en los productos que ha examinado, sino despues de haber continuado la destilacion casi hasta sequedad. Parece, pues, que este producto solo es accidental, y no toma origen sino en unas circunstancias consecutivas á la reaccion principal.

Este mismo resíduo contiene tambien una materia muy facil de carbonizar que todavia no ha sido estudiada.

El eter hiponitroso, tal cual se obtiene por uno de los procedimientos que se han descrito, contiene siempre en disolucion, cuando no ha sido rectificado, una cantidad de ácido nitroso mas ó menos grande, segun el procedimiento que se

ha empleado para prepararle. Dejándole permanecer sobre la cal viva ó la barita en polvo, y destilándole en seguida sobre estos álcalis, se le priva de este ácido.

M. Deyeus, tratando por el ácido sulfúrico el carbonato de amoniaco, sobre el cual habia destilado eter hiponitroso impuro, notó la aparicion de unas gotas oleosas cuya naturaleza es desconocida. El mismo aceite ha observado saturando por un ácido á la potasa, sobre la cual habia dejado permanecer algun tiempo su eter impuro.

El eter hiponitroso, ¿está bien indicado cuando se le prepara por estas diversas recetas? Esta cuestion merece examinarse con algun detenimiento.

3232. El eter hiponitroso puro es un líquido de un color amarillo débil, de un olor fuerte, que cuando está muy dilatado recuerda el olor de las manzanas. Su densidad es igual á 0,886 á 4° centígrado.

Es muy volátil, porque hierve á los 21° centígrado bajo la presion de 0,76. Así, este cuerpo puede ser gaseoso á la temperatura ordinaria del estío; vertido sobre la mano, entra inmediatamente en ebullicion, y desaparece produciendo un frio considerable. Se le puede destilar en una retorta calentándola simplemente con la mano. Arde muy facilmente, produciendo una llama amarilla y sin dejar resíduo alguno: no tiene accion sobre el papel del tornasol.

Al cabo de algunos dias, estando en un frasco cerrado, sufre una alteracion sensible y se convierte en ácido. El agua acelera singularmente esta descomposicion.

El agua disuelve una pequeña cantidad y toma un olor fuerte de manzana; al mismo tiempo se descompone otra parte del eter, produciendo ácido nítrico que queda disuelto en el agua, y deutóxido de azoe que se desprende. Si se pone el

eter hiponitroso en contacto con una disolucion de potasa, se obtiene al cabo de un tiempo muy corto hiponitrato de potasa y alcohol que se regenera. M. Thenard ha notado siempre unas cantidades de ácido acético muy perceptibles entre los productos de la descomposicion que se verifica, bien sea por medio del agua pura, bien por medio de un álcali. No se sabe si este ácido acético es accidental, y proviene de una pequeña cantidad de eter acético que se hallará disuelta en el eter hiponitroso, ó bien si se ha producido en la descomposicion de este último eter. Parece, por otra parte, que el eter que M. Thenard empleó no estaba purificado por la destilacion, único medio que se conoce para purgarle del eter acético que puede acompañarle.

El amoniaco no tiene accion sobre el eter hiponitroso.

Este cuerpo presenta la composicion siguiente:

8 at. carbono. . . .	306,1	ó bien	32,38
10 at. hidrógeno. . .	62,5		6,60
2 at. azoe.	177,0		18,72
4 at. oxígeno. . . .	400,0		42,30
1 at. eter hiponitroso. .	945,6		100,00

1 at. hidrobicarbonado.	356,1	ó bien	37,66
1 at. ácido hiponitroso. .	477,0		50,44
2 at. agua.	112,5		11,90
1 at. eter hiponitroso. .	945,6		100,00

La densidad de su vapor se ha encontrado igual á 2,627. El cálculo dá 2,606.

Eter oxalico.

Bergman, *Opúsculos quim. y fis.*, tom. I, pag. 275.
Thenard, *Mem. de Arcueil*, tom. II, pag. 11.
Bauhof, *Diar de Schevv*, tom. XXXIX, pag. 308.
J. Dumas y P. Boullay, *An. de quim. y de fis.*, tomo XXXVII, pag. 21.
J. Dumas, *An. de quim. y de fis.*, tom. LIV, pag. 225.
Liebig, *An. de quim. y de fis.*, tom. LV, pag. 125.
Mitscherlich, *An. de Poggendorff*, tom. XXXII, página 664.

3232. El eter oxálico ha sido descubierto por Bergman, que le ha obtenido estudiando las propiedades del ácido oxálico, y destilando cierta cantidad de este ácido con el alcohol. Este químico advirtió en el recipiente, á cierta época de la destilacion, un licor cargado de estrias ó filetes, del cual precipitó por el agua un aceite pesado que describió, y que le pareció muy distinto por sus propiedades del eter ordinario.

M. Thenard puso despues fuera de duda la existencia del eter oxálico, y le preparó destilando una mezcla de ácido oxálico, de alcohol y de ácido sulfúrico, y dirigiendo la destilacion de manera que el eter se quedara en la retorta.

La composicion y las principales propiedades de este cuerpo han sido manifestadas por M. Boullay y yo, en nuestras investigaciones sobre los éteres.

Se conocen muchos procedimientos para preparar el eter oxálico. Siendo el ácido oxálico muy poderoso, divide, como hemos visto con un pequeño número de ácidos vejetales, la

propiedad de producir un eter cuando se le destila solo con el alcohol; pero la cantidad de eter obtenido de esta manera apenas es sensible. El procedimiento siguiente suministra, por el contrario, á este cuerpo en abundancia.

Se destila una parte de alcohol, una parte de ácido oxálico ó de sal de acederas, y dos partes de ácido sulfúrico. Primero pasa el alcohol, despues el eter sulfúrico, y en seguida un líquido oleaginoso que se reune en el fondo del recipiente. La destilacion puede continuarse hasta que la retorta no contenga mas líquido alcohólico. Los últimos productos son los mas ricos en eter oxálico: este es el que constituye el producto oleoso. Es necesario separarle del alcohol que sobrenada despues de verterle en un vaso de pie que contenga agua: muchas veces sobrenada este líquido; pero á medida que el eter sulfúrico, con el cual está mezclado, se evapora, cae al fondo del vaso en forma de gotas gruesas. Añadiendo á la retorta, bien sea el alcohol que contiene el recipiente, bien una nueva dósis de alcohol, se puede obtener casi otro tanto eter oxálico como la primera vez. Por una tercera destilacion se obtendrá todavia otra nueva cantidad, aunque menor. Concluidas todas estas operaciones es necesario tratar los productos alcohólicos por el agua, y entonces se separa nueva cantidad de eter oxálico que se reune á la precedente.

El eter preparado de esta manera es muy ácido; retiene ademas agua, alcohol y eter sulfúrico. Para purificarle se le hace hervir sobre el litargirio en polvo, hasta que su punto de ebullicion haya llegado á 183 ó 184°, término en que se queda estacionario. Haciendo esta operacion en un balon de cuello corto, el agua, el eter sulfúrico y el alcohol se evaporizan, y el ácido libre forma oxalato de plomo que puede separarse facilmente por decantacion, como tambien el esceso

de litargirio. Se trasbasa el eter, que no debe tener accion sobre el papel de tornasol, á una retorta bien seca, y se le destila.

Preparado de esta manera el eter oxálico, es un líquido oleaginoso de una densidad de 1,0929 á 7°,5; hierve entre 183 y 184° centígrado, bajo la presion de 0,76: su tension es muy débil, su olor es aromático, y presenta, sin embargo, algunas veces cierta analogía con el del ajo ó el del fósforo. Se disuelve en todas proporciones en el alcohol y en el eter; el agua disuelve tambien una pequeña cantidad. La composicion de este cuerpo es la siguiente:

12 at. carbono. . . .	459,35 ó bien	49,7
10 at. hidrógeno. . .	62,50	6,5
4 at. oxígeno. . . .	400,00	43,8
	921,85	100,0

Esta composicion, segun el modo de ver que he adoptado para estos compuestos, conduce á la fórmula racional $C^8 H^8$, $C^4 O^3$, $H^2 O$.

La densidad del vapor del eter oxálico se ha encontrado por los esperimentos ser igual á 5,087. El cálculo dá:

10 vol. hidrógeno.	0,688
12 vol. carbono.	5,064
4 vol. oxígeno.	4,410
	10,162

Dividiendo este número por dos, se tiene 5,081, número que se confunde con el que suministra la esperiencia.

El modo de condensarse los elementos de este eter es muy notable. Segun la densidad, cada molécula de eter representa solamente dos volúmenes de vapor, mientras que en los demas compuestos etéreos que suministra el hidrógeno bicarbonado, la molécula representa 4 volúmenes de vapor.

Al eter oxálico se le puede conservar indefinidamente sin alteracion cuando está seco; en presencia del agua se descompone con rapidez, convirtiéndose en eter oxálico y en alcohol.

Los álcalis hidratados descomponen fácilmente á este eter y se convierten en oxalatos. La base del eter pasa al estado de alcohol, absorviendo dos átomos de agua en virtud de la siguiente reaccion :

$$C^8H^8, H^2O, C^4O^3 + KO, H^2O = KO\,C^4O^3 + C^8H^8, H^4O^2$$

representando por KO, por ejemplo, un átomo de potasa.

Esta base, en disolucion concentrada, ejerce prontamente esta descomposicion, cuyo estudio profundizado ha ilustrado considerablemente la teoría de los éteres. A la temperatura ordinaria desaparece todo el eter en el término de 24 horas.

El amoniaco ejerce sobre el eter oxálico una accion del mayor interés; pero esta accion no es la misma poniendo al eter oxálico seco en presencia del amoniaco igualmente seco, que tratando al eter oxálico por el amoniaco líquido: en estos dos casos se obtienen unos resultados enteramente diferentes, que ahora se pueden analizar con precision.

Oxametana.

Dumas y Boullay, *An. de quim. y de fis.* tom. XXXVII, pag. 21.
J. Dumas, *An. de quim. y de fis.* tom. LIV, pag. 225.
Liebig, *An. de quim. y de fis.* tom. LV, pag. 125.

3234. Cuando se hace pasar una corriente de gas amoniaco desecado por medio de la potasa, sobre el eter oxálico seco, la materia se calienta mucho, se hace pastosa y concluye por solidificarse enteramente. Si el eter está contenido en una retorta tubulada se advierte correr por las paredes de la retorta un líquido volátil que consiste esclusivamente en alcohol.

Para purificar el resíduo se le disuelve en una pequeña cantidad de alcohol hirviendo; se le filtra y se le deja cristalizar por el enfriamiento. De esta manera se obtiene un cuerpo cristalizado en hermosas láminas, y que posee un brillo nacarado y como del aspecto de la seda.

M. Liebig usa un procedimiento algo diferente para obtener esta sustancia. Este químico, mezcla eter oxálico con una disolucion de amoniaco en el alcohol. El eter se disuelve dejando evaporarse el licor por sí mismo, y se obtienen hermosos cristales compuestos de hojas, de la nueva materia.

Este cuerpo es el que hemos hecho conocer Boullay y yo, como uno de los resultados de nuestros trabajos sobre los éteres, y que yo he distinguido en estos últimos tiempos bajo el nombre de *oxametana*.

Esta sustancia es incolora, fusible y volátil. Se disuelve en el alcohol y se conserva en él; tambien se disuelve en el

agua fria, pero se destruye en caliente, formando oxalato ácido de amoniaco. Las bases dejan desprender amoniaco. En cuanto al amoniaco, se convierte repentinamente, en oxámido con el concurso del agua. La oxametana contiene:

C^8.	306,2 ó bien	41,4
H^4.	43,7	5,9
Az.	88,5	11,9
O^3.	300,0	40,8
	738,4	100,0

Esta composicion manifiesta perfectamente la produccion de esta sustancia.

Supongo en efecto, que se pone en contacto:

1 at. de eter oxálico. $C^4 O^3, H^8 C^8, H_2 O$.
y 1/2 at. de amoniaco, $Az H_3$.

Estos dos cuerpos al reaccionar formarán el compuesto $C^4 O^3, H^4 C^4, Az H^3$ y se desprenderá $C^4 H^4, H^2 O$, es decir, alcohol.

Así, el amoniaco reaccionado sobre el eter oxálico forma una sal anhidra compuesta de todo el ácido óxálico contenido en el eter, de la mitad del hidrógeno bicarbonado y de amoniaco mientras que la otra mitad de hidrógeno bicarbonado reuniéndose á toda el agua del eter produce el alcohol.

Cuando se trata el eter oxálico por el amoniaco líquido, se produce en el licor un precipitado blanco en polvo fino y ligero. Esta materia que ha sido considerada por primera vez por Bauhof, no es otra cosa que el oxámido perfectamente,

puro como lo ha demostrado M. Liebig en estos últimos tiempos.

Fácil es advertir comparando las fórmulas siguientes como puede obrar el amoniaco en esta circuustancia. $C^4 O_3$, $C^8 H^8$, $H^2 O$ etcr oxálico.

$+ Az^2 H^6$ amoniaco.

Producen $C^4 O^2$, $Az^2 H^4$ oxámido.

y $C^8 H^8$, $H^4 O^2$ alcohol.

Es decir que obrando sobre un átomo de ácido oxálico, y un átomo de amoniaco, produce un átomo de alcohol y un átomo de oxámido.

Acido oxalovinico.

Mitscherlich, *An. de Pòggendorf*, tom. XXXII, página 664.

3235. Este ácido acaba de ser obtenido por M. Mistcherlich que ha practicado un estudio suficiente, para caracterizarle. Creo que despues de haber leido este artículo podrá el lector convencerse de que este objeto reclama todavia nuevos esperimentos; la accion del amoniaco en particular sobre todos estos cuerpos dista mucho de estar enteramente determinada.

El eter oxálico se disuelve en el alcohol anhidro, y se añade á la disolucion potasa disuelta igualmente en alcohol anhidro, en la cantidad que conviene precisamente para saturar la mitad del ácido contenido en el eter. Inmediatamente se precipita una cal en forma de escamas cristalinas casi insolubles en el alcohol absoluto; este es el oxalovinato de potasa. Esta sal se disuelve facilmente en el agua, pero cuesta algun

trabajo el hacerla cristalizar por medio de esta disolucion.

Un esceso de base oxidada convierte á esta sal en oxalato y en alcohol, del mismo modo que se trasformaria el eter oxálico en oxalato y en alcohol como ya hemos notado anteriormente.

El oxalovinato de potasa no se altera á los 100°. Contiene un átomo de oxalato neutro de potasa, y un átomo de eter oxálico.

$$KO, C^4 O^3 + H^8 C^8, C^4 O^3 + H^2 O.$$

sin agua de cristalizacion, lo cual es fácil de concebir, segun las circunstancias de su produccion.

Para obtener al ácido oxalovínico, se disuelve el oxalovinato de potasa en el alcohol debilitado; por este medio se separa un poco de oxalato de potasa que se recoge sobre un filtro. El licor purificado deja depositar sulfato de potasa por una adicion graduada de ácido sulfúrico quedando libre el bioxalato de hidrógeno carbonado ó el ácido oxalovínico.

Este descompone á los carbonatos de barita y de cal, y forma unos oxalovinatos solubles, que evaporados hasta la consistencia de jarabe pueden cristalizar.

Se concibe bien, que una vez preparado el oxalovinato de barita, permite obtener fácilmente al ácido oxalovinato puro.

Muchas bases y el óxido de cobre por ejemplo, puesto en presencia de este ácido le descomponen y producen oxalato de cobre. Lo mismo se verifica cuando se hace digerir oxalovinato de potasa con los sulfatos de cobre, de manganeso, de cobalto y de zinc y con el acetato de plomo; en este caso se producen unos oxalatos de estas bases. Tambien cuando se hace hervir el oxalovinato de potasa con las sales de cal, se forma oxalato de cal.

Cuando se concentra una disolucion de ácido oxalovínico bien sea al baño maría, bien en el bacío, se obtiene por resíduo ácido oxálico puro: todo el ácido oxalovínico desaparece.

Cuando se disuelve eter oxálico en el alcohol y se le añade poco á poco amoniaco, hasta que empiece á formarse un poco de oxámido, que se precipita en forma de polvo blanco, produce por la evaporacion el licor preparado de esta manera unos cristales voluminosos de una sustancia nueva.

Mientras que el oxalovinato de potasa se descompone por el acetato de plomo hirviendo y produce por este medio oxalato de plomo, la nueva combinacion no produce ninguna cosa semejante.

Su composicion segun M. Mistcherlich, está representada por la fórmula siguiente: $C^{12} H^{9} Az^{2} O^{2}$. Dificil es observar cómo se ha podido producir semejante combinacion.

Si esto es así, aun cuando esta sustancia esté formada en circunstancias análogas á las que producen á la oxametana, no sería sin embargo oxametana. Un estudio comparativo de estos dos cuerpos sería de mucha utilidad.

ETER FORMICO.

GEHLEN SCHWEIGG, tom. IV, pag. 18.

DOBEREINER SCHWEIGG, tom. XXXVIII, pag. 362, *y Anales de quim. y de fis.* tom. LII, pag. 105.

3236. El eter fórmico ha sido descubierto en 1777, por Arvidson; despues Bucholz, Gehlen y Dobereiner han estudiado y descripto las propiedades de este cuerpo.

Existen muchos procedimientos para obtener el eter fórmico. Bucholz hacia digerir durante muchos dias una mezcla

de partes iguales de ácido fórmico y de alcohol concentrados; destilaba la mitad de la mezcla y lavaba el eter obtenido, con el agua, para separar el alcohol.

Gehlen destilaba hasta sequedad una mezcla de alcohol anhidro y de ácido fórmico concentrado; despues destilaba segunda vez hasta la mitad el producto obtenido: y separaba en seguida el eter del alcohol por medio de una disolucion dilatada de potasa. Despues de todo esto le purgaba del agua haciéndole digerir sobre el cloruro de calcio.

Dobereiner ha dado recientemente el procedimiento que se verá en la preparacion del ácido fórmico, por medio del azucar, del ácido sulfúrico, y del peróxido de manganeso (2943).

El ácido fórmico que se obtiene en esta operacion se satura con el carbonato de sosa, se evapora la disolucion salina hasta sequedad y se destilan 7 partes de cal seca y reducida á polvo con 10 partes de ácido sulfúrico concentrado y 6 de alcohol absoluto: el eter fórmico que se forma debe ser agitado con un poco de magnesia calcinada para separar un poco de ácido, agitándole con un poco de agua se separa el alcohol, y se le priva del agua ó de las últimas porciones de alcohol poniéndole en contacto con el cloruro de cálcio.

El eter fórmico es incoloro, posee un olor fuerte que se asemeja al de los huesos del melocoton; su sabor es desde luego análogo á su olor, y se aproxima al de las hormigas. Su densidad segun Gehlen es igual á 0,915 á 18°. Hierve á los 56° centígrado, bajo la presion de 0,76. Una parte de eter fórmico se disuelve en 9 partes de agua á 18°; esta disolucion al cabo de algun tiempo se vuelve ácida y contiene alcohol y ácido fórmico, la potasa acelera mucho esta descomposicion. El eter fórmico está compuesto de:

12 at. carbono. . . .	450,10	49,15
12 at. hidrógeno. . .	75,00	8,03
4 at. oxígeno. . .	400,00	42,82
	925,10	100,00

Fórmula que se descompone en la siguiente:

$$C^4 H^2 O^3, C^8 H_8, H^2 O.$$

Ya hice notar anteriormente que el acetato de metilena era isomérico con el eter fórmico; ahora añado que el eter fórmico está poco estudiado, mal analizado, y que merece ser sometido á nuevos esperimentos, tanto mas cuanto que sus caractéres físicos parecen idénticos con los de su isomero.

Eter oxiclorocarbonico.

J. Dumas, *An. de quím. y de fís.*, tom. LIV, pag. 225.

3237. Este eter se obtiene poniendo el alcohol absoluto en contacto con el gas cloroxicarbónico. Se puede preparar una gran cantidad, haciendo llegar á un balon cuya capacidad sea de 15 litros (29,7420 cuartillos), y que se halle lleno de gas cloroxicarbónico, preparado por los medios y con las precauciones ordinarias (1), cerca de 30 gramas de alco-

(1) La necesidad que he tenido de preparar grandes cantidades de este gas, me han obligado á simplificar un poco su método de preparacion: creo que los detalles en que voy á entrar sobre este punto no serán inútiles.

He probado que la luz solar no es indispensable para su formacion, y

hol absoluto. Este líquido se calienta en breve tiempo, y toma una tinta de color de ambar; en seguida se agita en el balon, y cuando la reaccion parece que ha terminado, se deja entrar al aire para reemplazar al gas que ha desaparecido; al cabo de un cuarto de hora se estrae el licor del balon, y se le añade al poco mas ó menos su volúmen de agua destilada. Al momento se forman dos capas: una pesada de aspecto oleoso, que presenta el del eter oxálico; la otra mas ligera, acuósa y muy cargada de ácido hidroclórico libre.

El producto oleoso estraido con una pipeta y rectificado sobre el cloruro de calcio y el litargírio, en el baño maría ofrece los caractéres siguientes:

Es un líquido muy fluido, incoloro y sin accion sobre el papel del tornasol. Hierve á 94° centígrado bajo la presion de 0,773; su densidad es igual á 1,133, á la temperatura de 15° centígrado. Arde con una llama verde; su olor es bastante agradable, cuando se respira el aire que contiene algun vapor de este líquido; pero si el vapor está puro ó poco menos,

que en 24 horas los balones llenos de una mezcla en volúmenes iguales de cloro y de óxido de carbono, se decoloran perfectamente á la luz difusa con produccion de ácido cloroxicarbónico. Los rayos solares hacen mucho mas rápida esta produccion.

He buscado en seguida el modo de desecar los balones con mayor facilidad, evitando el empleo de los mastiques resinosos, que presentan graves inconvenientes en esta circunstancia á causa del alcohol que es necesario emplear. Estos inconvenientes pueden salvarse empleando para este efecto el caoutchouc. Se toma un balon cualquiera bien seco, y una llave á la cual se liga fuertemente el cuello de una botella de caoutchouc, cuya panza está abierta de manera que pueda recibir el cuello del balon, sobre el cúal se la aprieta fuertemente. Por medio de una rodaja de plomo que se aplica al cuello del balon, que deja pasar el estremo de la llave, se mantiene el caoutchouc ó impide el que se deforme bajo la presion atmosférica cuando se hace el bacío en el balon.

es sofocante y escita las lágrimas en el mas alto grado. Este eter contiene:

Ch^2.	442,6 ó bien	32,4
O^4.	400,0	29,4
C^{12}.	459,1	33,6
H^{10}.	62,5	4,6
	1364,2	100,0

No tendré reparo en traducir esta fórmula bajo la forma siguiente:

$$C^4 O^3 Ch^2 + C^8 H^8 + H^2 O.$$

Esto forma un eter compuesto que contiene un ácido nuevo. La densidad de su vapor es igual á 3,82; el cálculo dá:

C^{12}.	5,059
H^{10}.	0,688
O^4.	4,410
Ch^2.	4,880
	15,037

Dividiendo este número por cuatro, se obtiene el número 3,759, que conviene á la vez con la esperiencia y con la division de la molécula de la mayor parte de los otros éteres.

La reaccion que produce este eter es facil de analizar: cuatro volúmenes de gas ácido cloroxicarbónico, reaccionan sobre cuatro volúmenes de alcohol; descomponen la mitad del

agua que contiene; producen cuatro volúmenes de ácido hidroclórico, y al mismo tiempo el nuevo eter. Esta reaccion se sigue fácilmente en la siguiente fórmula:

$Ch^4 C^4 O^2$ gas ácido cloroxicarbónico
$+$ $C^8 H^8, H^4 O^2$ alcohol,
producen $C^4 O^3 Ch^2 H^8 C^8, H^2 O$ eter oxiclorocarbónico,
y $Ch^2 H^2$ ácido hidroclórico.

Por la inspeccion de la fórmula del eter que nos ocupa, se advierte que contiene un nuevo ácido, que no es el ácido cloroxicarbónico ordinario.

El uno está efectivamente representado por $Ch^4 C^4 O$, mientras que en el ácido del eter ha sido reemplazado un equivalente de cloro por un equivalente de oxígeno, puesto que su fórmula es igual á $Ch^2 C^4 O^3$. Este ácido contiene, como el precedente, al cloro, al oxígeno y al carbono, en tales proporciones, que si el cloro queda reemplazado por el oxígeno, se reproducirá ácido carbónico.

Mas adelante veremos, al tratar del eter benzoico, que puede producirse este compuesto sometiendo el cloruro de benzoila á la accion del alcohol. En este caso se forma ácido hidroclórico y eter benzoico. Existe ciertamente una analogía entre esta reaccion y la que estudiamos aquí, como entre el cloruro de óxido de carbono y el cloruro de benzoila. Pero es necesario notar que en la formacion del eter benzoico todo el cloro se convierte en ácido hidroclórico, mientras que aquí solo la mitad del cloro es la que pasa á este estado, quedando la otra mitad en el eter.

Uretana.

J. Dumas, *An, de quim. y de fis.*, tom. LIV, pag. 225.

3238. Poniendo en contacto al amoniaco líquido y concentrado con el eter oxiclorocarbónico, determina una reaccion tan activa, que la mezcla entra en ebullicion y produce algunas veces una especie de esplosion: si el amoniaco está en esceso, todo el eter desaparece. En este caso se forma hidroclorato de amoniaco y una sustancia nueva conocida con el nombre de *uretana*, que se aproxima por sus propiedades y composicion á la materia que suministra el amoniaco seco sobre el eter oxálico. Es necesario advertir, sin embargo, que el amoniaco ejerce aquí la misma accion, bien se halle seco, bien disuelto en el agua, mientras que en el eter oxálico suministra en estos dos casos unos productos enteramente diferentes.

Para obtener la uretana se hace evaporar en el bacío el producto de la reaccion de estos dos cuerpos hasta la perfecta sequedad. Se le introduce en una retorta bien seca, y se le destila en un baño de aceite caliente. La nueva materia pasa á la destilacion bajo la forma de un líquido incoloro, que se fija en forma de masa hojosa y nacarada como la esperma de ballena. Si la disolucion acuosa de esta materia enturbia las sales de plata, se procede á nueva destilacion moderando la temperatura, y entonces se tiene un producto puro: en la retorta queda sal amoniaco.

La uretana es una materia blanca fusible á una temperatura inferior á 100°, volátil y susceptible de destilarse sin alteracion hácia los 180° cuando está seca. Cuando está hú-

meda se descompone una parte por la destilacion, produciendo una gran cantidad de gas amoniaco. Esta sustancia es muy soluble en el agua, bien sea caliente, bien fria: no enturbia de ninguua manera las sales de plata, y su disolucion es neutra. Se disuelve muy bien en el alcohol, aun cuando este sea anhidro.

La propension que tiene esta materia á cristalizar es tan grande, que abandonando á la evaporacion espontánea algunas gotas de su disolucion, forman siempre grandes cristales delgados y perfectamente trasparentes. La uretana presenta la composicion siguiente:

C^6.	329,56 ó bien	40,8
Az.	88,50	15,7
H^7.	43,75	7,7
O^2.	200,00	35,8
	661,81	100,0

La densidad de su vapor se ha encontrado por los esperimentos igual á 3,14. La densidad calculada produce:

C^{12}.	5,059
Az^2.	1,953
H^{14}.	0,963
O^4.	4,410
	12,385

Dividiendo, como de ordinario, por cuatro este total, se obtiene 3,096, cuyo número conviene con el que resulta de la esperiencia.

La uretana puede representarse por la fórmula siguiente: $C^4 O^4, H^8 C^8, Az^2 H^6$, es decir, por un carbonato doble de hidrógeno carbonado y de amoniaco.

Es evidente que se podria comparar este compuesto al sulfovinato de amoniaco, y entonces no habia inconveniente en considerarle como á un carbonovinato de amoniaco, considerando al bicarbonato de hidrógeno bicarbonado $C_4 O^4, H^8 C^8$, como haciendo las veces de ácido. Tambien puede representarse por el lactato de amoniaco seco $C^{12} H^8 O^4, Az_2 H^6$. Yo he comparado estos dos productos reunidos, y no los he encontrado ninguna semejanza.

Por último, puede representarse tambien por el eter carbónico y la urea reunidos átomo por átomo.

$$C^2 O^2, H^8 C^8, H^2 O + C^2 O, Az^2 H_4.$$

A esta última fórmula es á la que me he referido al designar este producto bajo el nombre de *uretana*.

ETER ACETICO.

LAURAGNAIS, *Diario de los sábios*, 1756, pag. 324.
SCHEELE, *Opúsculos*, tom. II, pag. 138.
PELLETIER, *Mem.*, tom. I, pag. 230.
CHENEVIX, *An. de quim. y de fis.*, tom. LXIX, pag. 45.
ENRIQUE, *An. de quim.*, tom. LVIII, pag. 199.
THENARD, *Mem. de Arcueil*, tom. II, pag 16.
GUIBOURT, *Diar. de farm.*, tom. III, pag. 417.
J. DUMAS Y P. BOULLAY, *An. de quim. y de fis.*, tom. LVII, pag. 21.
PFAFF, *An. de quim. y de fis.*, tom. XLII, pag. 221.

3239. El conde de Lauragnais descubrió este cuerpo en 1759. Este químico reconoció que destilando una mezcla de ácido acético y de alcohol, se obtenia un eter de una naturaleza particular. Existen un gran número de recetas para la preparacion del eter acético; pero todos los procedimientos conocidos se pueden referir á tres principales, de los cuales hablaremos sucesivamente.

El procedimiento mas antiguo y que se presenta el primero como mas sencillo, consiste en destilar una mezcla de partes iguales en peso de ácido acético concentrado y de alcohol puro. Cuando los dos tercios del producto han pasado al recipiente, se los vuelve á poner en la retorta, se los destila de nuevo, y esta operacion se repite doce ó quince veces. De esta manera se obtiene cierta cantidad de eter acético mezclado con ácido acético y alcohol libres: ya indicaré á su tiempo los medios á propósito para purgar al eter acético de estas dos sustancias.

Este procedimiento se emplea pocas veces; es muy largo, penoso y de mucho coste; pero produce un eter muy puro, que no puede contener ninguna señal de eter sulfúrico.

Por lo comun se emplea el procedimiento siguiente, que ha sido entrevisto por Scheele y propuesto de nuevo por M. Thenard.

Se toman 100 partes de alcohol rectificado, 63 partes de ácido acético concentrado, y 17 partes de ácido sulfúrico de comercio. La mezcla se opera con las precauciones ordinarias; despues se la introduce en una retorta, á la cual se adapta una alargadera y un recipiente tubulado, y se refrigera cuidadosamente. Se calienta la retorta; el licor entra en ebullicion, y cuando han pasado al recipiente 125 gramas (2505 granos) de materia, puede mirarse como terminada la opera-

cion. El producto que se obtiene consiste en eter casi puro. Tambien se emplean con buen éxito las proporciones siguientes: una parte de ácido sulfúrico, cuatro partes de ácido acético y seis partes de alcohol.

Cuando se prepara el eter acético en una cantidad algo considerable, se puede emplear ventajosamente el aparato que generalmente se emplea en los laboratorios de farmacia para obtener el eter sulfúrico.

Por medio de estas diversas proporciones se obtiene un producto etéreo abundante, que contiene alcohol y ácido acético en disolucion. Algunos químicos juzgan que siempre que se emplea el ácido sulfúrico para facilitar la produccion del eter acético, es imposible evitar la formacion de cierta cantidad de eter sulfúrico, del cual no se puede privar despues al eter, que se desea obtener puro, por ningun medio conocido.

Esta opinion no tiene, segun Thenard y M. Guibourt, ningun fundamento, y el producto etéreo que se obtiene no contiene la menor señal de eter sulfúrico.

Por último, el tercer procedimiento para preparar el eter acético, consiste en destilar una mezcla de ácido sulfúrico y de alcohol en presencia de un acetato.

Así, Bucholz propone el someter á la destilacion una mezcla de 16 partes de acetato de plomo, 9 partes de alcohol y 6 de ácido sulfúrico concentrado.

M. Thenard indica que una mezcla de 3 partes de acetato de potasa, 3 partes de alcohol absoluto y 2 de alcohol absoluto concentrado, destilada hasta la perfecta sequedad, produce con mucha economía un eter bastante puro; el producto se mezcla con una quinta parte de ácido sulfúrico concentrado, y por una destilacion moderada se llega á recoger otro tanto eter cuanto se ha empleado de alcohol. Otros acetatos,

tales como los de sosa, de cobre etc., pueden sustituirse al acetato de potasa; pero entonces es necesario emplear otras proporciones de alcohol y de ácido sulfúrico.

Una vez que hemos obtenido el eter acético haciendo uso de uno de los procedimientos que acabamos de esponer, es necesario proceder á su purificacion, porque siempre contiene una cantidad considerable de alcohol en disolucion, que no se puede separar por simples lavaduras. Por otra parte presenta una reaccion ácida; pero nada es mas facil que separar el esceso de ácido por medio de la creta ó de algun otro carbonato. No sucede lo mismo con respecto al alcohol, que en otro tiempo costaba mucho trabajo el separar. Se empleaban alternativamente las lavaduras con agua y las destilaciones, y se purificaba el eter repitiendo un gran número de veces estas operaciones, que siempre ocasionaban una pérdida considerable del producto. En la actualidad se sabe que el cloruro de calcio puede apoderarse en frio de todo el alcohol que se halla disuelto en un eter; esta purificacion se hace muy facil dejando digerir en frio, durante un tiempo suficiente, sobre el cloruro de calcio reducido á polvo, al eter privado de todo el esceso de ácido por medio de una agitacion rápida con una disolucion alcalina. El cloruro de calcio cae desde luego en delicuescencia, y el eter acético purificado sobrenada. Este líquido se pasa á una vasija que contenga cloruro de calcio seco, y se reitera este tratamiento ínterin el cloruro de calcio se humedezca.

3240. El eter acético puro hierve á 74° centígrado bajo la presion de 0,76; es mas ligero que el agua; posee un olor etéreo agradable, que recuerda débilmente el olor del ácido acético. Arde con una llama de un blanco amarillento; no se altera con el tiempo cuando está seco; pero cuando contiene

agua se descompone despues de mucho tiempo en ácido acético y en alcohol. A los 17° disuelve el agua cerca de la séptima parte de su volúmen, sin hacerse ácida. El eter acético, por el contrario, se descompone con bastante prontitud por una disolucion alcalina, y produce un acetato y alcohol. El amoniaco seco ó húmedo no tiene accion sobre él.

Este cuerpo presenta la composicion siguiente:

16 at. carbono. . . .	612,15	ó bien	55,05
16 at. hidrógeno. . . .	100,00		8,99
4 at. oxígeno. . . .	400,00		35,96
1 at. eter acético. . .	1112,15		100,00

1 at. hidrógeno bicarbonado.	356,10	ó bien	32,02
1 at. ácido acético. . . .	643,55		57,86
2 at. agua.	112,50		10,12
1 at. eter acético. . . .	1112,15		100,00

La densidad de su vapor, segun los esperimentos, es igual á 3,067; el cálculo dá:

16 volúmenes de carbono. .	6,750
16 idem hidrógeno. . . .	1,100
4 idem oxígeno. . . .	4,410
	12,260

Dividiendo este número por 4, se tiene 3,065, que se confunde con el que resulta por el esperimento.

El eter acético se produce accidentalmente en una multitud de circunstancias.

Así, se le ha notado en los productos de la destilacion del vinagre y en los de la fermentacion ; su presencia en estas circunstancias se comprende fácilmente , puesto que, segun M. Boullay, se puede formar en frio por el simple contacto del alcohol y del ácido acético. Siempre que se convierte una materia cualquiera de alcohol en ácido acético , ó mas bien siempre que el alcohol se halla en presencia de un agente oxidante, se nota tambien la formacion de cierta cantidad de eter acético.

Así es como en la preparacion del cuerpo que he descrito bajo el nombre de aceite cloralcohólico, contiene el alcohol á cierta época una gran cantidad de eter acético, facil de aislar de las demas sustancias que se producen. Tambien se forma, segun Lowig, en la reaccion que ejerce el bromo sobre el alcohol y sobre el eter sulfúrico.

En los laboratorios de farmacia, donde se canservan durante mucho tiempo las disoluciones alcohólicas en presencia del aire y de diversos agentes oxidantes, se ha observado muchas veces la presencia del eter acético. Así, M. Plache ha indicado su formacion en el licor llamado licor de nitro alcanforado, que está compuesto de nitrato de potasa, de alcanfor y de alcohol.

Cuando se hace pasar ácido carbónico á una disolucion alcohólica de acetato de potasa , se produce bicarbonato de potasa y eter acético , segun M. Pelouce, á quien se deben unas observaciones muy curiosas sobre la accion recíproca de los ácidos y de las sales bajo la influencia de diversos disolventes. En el caso de que se trata , el ácido carbónico descompone al acetato de potasa, que es soluble en el alcohol,

porque puede originar bicarbonato de potasa que no se disuelve en este vehículo El ácido acético, en el estado naciente, eterifica al alcohol en frio, lo que hace la reaccion muy interesante.

Por último, tambien se forma cuando se espone el licor de los holandeses á la accion simultánea del agua y de la luz solar: al mismo tiempo se produce ácido hidroclórico.

Acetal.

Liebig, *Diar. de farm.*, tom. XIX, pag. 351.

3241. Estudiando M. Dœbereiner la accion del negro de platino sobre el alcohol con el concurso del aire, ha descubierto un nuevo compuesto, del cual ha practicado el análisis M. Liebig. Este último le considera como á un eter acético tribásico, lo cual colocará evidentemente á este cuerpo al lado del eter acético. No habiendo estudiado por mí mismo esta reaccion, indico aquí los resultados con desconfianza, porque no se ha puesto en este estudio una atencion cual merecen las consecuencias importantes á que conduce, segun parece, la composicion del acetal.

El acetal es incoloro, fluido como el eter; su olor se asemeja mucho al eter nítrico. Su pesantez específica es de 0,842 á 21° centígrado. Hierve bajo una presion atmosférica de 750 metros á 75° centígrado. Se mezcla con el alcohol y el eter; el agua disuelve una sesta parte de su volúmen; se inflama con facilidad, y arde con una llama brillante. La adicion de la potasa, y mejor todavía la del ácido sulfúrico, le trasforma en una resina amarilla. El negro de platino, con el contacto del aire, concluye por convertirle en ácido acético.

El acetal se obtiene oxidando á la temperatura ordinaria el vapor de alcohol por medio del negro de platino. Para esto se dispone en un platillo que contenga alcohol á 60 ú 80 centésimos un sustentáculo, sobre el cual se colocan á la distancia de algunas líneas sobre la superficie del líquido, muchos vidrios de reloj, que contienen al negro de platino humedecido ligeramente con agua. El todo se cubre con una campana de vidrio abierta por la parte superior; el borde inferior de esta campana se introduce en el platillo, de manera que le cubra el líquido, para que los vapores que se condensan en sus paredes puedan volver á caer en el alcohol.

Este aparato se deja en un sitio que no se halle demasiado fresco, hasta que el alcohol se encuentre muy acidulado. Al cabo de este tiempo se le destila sobre el carbonato de cal, y al producto de la destilacion se le añade cloruro de calcio en polvo, que determina la separacion de una cantidad notable de acetal: rectificándole sobre el cloruro de calcio, se le obtiene puro. Si se prolongara la accion del negro de platino, se cambiaria el acetal en ácido acético.

Puesto en contacto en una disolucion de potasa, se altera este cuerpo estando espuesto al contacto del aire; pero entonces absorve al oxígeno del aire, y forma una sustancia morena.

El acetal puesto en presencia del cloruro de calcio no humedece á esta sustancia sino cuando contiene alcohol. Cuando cesa de mejorarle sensiblemente produce por el análisis:

Carbono.	59,7
Hidrógeno. . . .	11,3
Oxígeno.	29,0
	100,0

Esto indica la fórmula $C^{16} H^{18} O^{3}$, que puede representarse de diversas maneras, y entre otras por $C^{32} H^{16} O^{6}$, que equivalen á $C^{8} H^{6} O^{3} + C^{24} H^{24}, + H^{6} O^{3}$; lo cual representa un eter acético tribásico.

Antes de admitir semejante combinacion será necesario asegurar que este cuerpo contiene ácido acético, y que puede regenerar el alcohol bajo la influencia de los álcalis; que la densidad de su vapor conviene con esta fórmula, que se produce constantemente y con toda clase de alcohol.

Hay ciertamente alguna cosa que practicar, tanto sobre esta materia como sobre los productos formados por el ácido sulfúrico y el alcohol bajo la influencia de las materias oxidantes, como el peróxido de manganeso, el ácido crómico etc.

Eter benzoico.

Scheele, *Opúsculos*, tom. II, pag. 141.
Thenard, *Mem. de Arcueil*, tom. II, pag. 8.
J. Dumas y Pol. Boullay, *An. de quím y de fis.*, tomo XXXVII, pag. 20.
Wohler y Liebig, *An. de quím. y de fis.*, tom. LI, pag. 299.

3242. El descubrimiento de este eter es debido á Scheele, que le preparó destilando una mezcla de una parte de ácido benzoico, cinco partes de alcohol y una y media de ácido hidroclórico.

M. Thenard ha dado el procedimiento y las proporciones siguientes:

Se hace hervir durante algun tiempo una mezcla de cuatro partes de alcohol, una de ácido hidroclórico y dos de ácido

benzoico. Cuando la mitad del líquido ha pasado á la destilacion, se recoge y se le vuelve á destilar dos ó tres veces, siempre bajo las mismas circunstancias, es decir, destilando la mitad del producto que se recoge en cada destilacion. La mayor parte del eter se halla en el resíduo. Se le separa por medio del agua, y por algunas lavaduras se le despoja de la mayor parte de su esceso de ácido. Haciéndole hervir en el masicot hasta que el punto de ebullicion quede fijo y todo el esceso de ácido se haya saturado, y destilándole en seguida con precaucion, se obtiene perfectamente puro é incoloro.

Por este procedimiento se convierte en eter casi la totalidad del ácido empleado. Cuando la última destilacion ha sido bien conducida, apenas se encuentra ningun resíduo ácido en el recipiente.

El eter benzoico preparado de esta manera hierve á los 209° centígrado. Su densidad es de 1,0539 á la temperatura de 10° centígrado. Su tension es muy débil.

El eter benzoico se produce en otra circunstancia muy notable, que los Sres. Wohler y Liebig nos han hecho conocer. Cuando se pone en contacto el cloruro de benzoila y el alcohol, se calienta la mezcla poco á poco; al cabo de algunos minutos aumenta el calor hasta el punto de hacer hervir el líquido, y entonces se desprenden unos vapores de ácido hidroclórico. Si terminada la reaccion se añade agua, se separa un cuerpo oleoso mas pesado que este líquido, y que posee un olor aromático. Lavándole con el agua y tratándole por el cloruro de calcio, se llega á privarle del agua, del alcohol y del ácido que le hace impuro. Este cuerpo no es otra cosa que el eter benzoico, idéntico al que se obtiene por el procedimiento ordinario.

El eter benzoico posee la composicion siguiente:

36 at. carbono. . .	1377,4 ó bien	72,40
20 at. hidrógeno. .	125,0	6,57
4 at. oxígeno. . .	400,00	21,03
	1902,40	100,00

Que puede representarse de la manera ordinaria por:

$$C^{28} H^{10} O^{8}, C^{8} H^{8}, H^{2} O.$$

Nada mas facil, por otra parte, que el esplicar la formacion de este cuerpo por medio del cloruro de benzoila y del alcohol, como se puede ver por la inspeccion de las fórmulas siguientes:

$C^{28} H^{10} O^{2} Ch^{2}$ (cloruro de benzoila). $+ C^{8} H^{8} H^{4} O^{2}$ (alcohol). $= C^{28} H^{10} O^{3}, C^{8} H^{8}, H^{2} O$ (eter benzoico). $+ Ch^{2} H^{2}$ ácido hidroclórico.

Eter succinico.

Felix de Arcet, *Observaciones inéditas.*

3243. Para obtener este eter se destilan reunidas 10 partes de ácido succínico, 20 partes de alcohol á 40°, y 5 partes de ácido hidroclórico concentrado, teniendo cuidado de recohobar cuatro ó cinco veces el licor que pasa al recipiente. Al último queda en la retorta un líquido amarillento, de consistencia oleaginosa, compuesto de alcohol, de agua, de ácido succínico, de ácido hidroclórico y de eter succínico. Este lí-

quido se dilata en agua, y el eter se precipita bajo la forma de gotas oleosas, ordinariamente coloreadas en pardo, que se reunen bien pronto en el fondo del vaso en que se opera. El eter obtenido de esta manera se separa por decantacion. En este estado es ácido, y contiene cierta cantidad de agua y de alcohol en disolucion. Se le purifica lavándole muchas veces con agua fria, despues haciéndole hervir en un matraz de cuello corto hasta que su punto de ebullicion quede constante. En seguida se le destila sobre el masicot bien seco.

Preparado así el eter succínico, se presenta bajo la forma de un líquido claro, incoloro, oleoso al tacto, de un olor aromático, que recuerda el del eter benzoico. Hierve á 214°, y se destila sin dejar resíduo; su densidad es igual á 1,036 á 15° centígrado. No tiene accion sobre el papel del tornasol.

Tratándole por la potasa se descompone en ácido succínico, que se combina con el álcali y en alcohol que se regenera. Este cuerpo está formado de:

C^{16}.	612,1	55,66
H^{14}.	87,5	7,95
O^{4}.	400,0	36,39
	1099,6	100,00

Esta fórmula se descompone en la siguiente:

$$C^8 H^8, C^8 H^4 O^3, H^2 O.$$

El eter succínico se descompone por el cloro bajo la influencia solar, y se forman unos cristales que no se han examinado todavía.

ETER CITRICO.

THENARD, *Mem. de Arcucil*, tom. II, pag. 12.
PELOUCE, *Observaciones inéditas.*

3244. El eter cítrico apenas es conocido; porque el ácido cítrico, así como todos los ácidos que no se volatilizan sin descomponerse, no se eterifica sino con mucha dificultad.

M. Thenard, calentando una mezcla de ácido cítrico, de alcohol y de ácido sulfúrico hasta que empezó á formarse un poco de eter sulfúrico, ha obtenido en la retorta un licor amarillo, que tratado por el agua ha dejado depositar un aceite sin olor, de un sabor amargo, sensiblemente soluble en el agua y muy soluble en el alcohol: Thenard considera á este aceite como eter cítrico.

M. Pelouce aconseja el empleo del procedimiento siguiente para la preparacion de este cuerpo.

Se toma una disolucion acuosa saturada de ácido cítrico en caliente; se la añade alcohol, ácido hidroclórico y cierta cantidad de eter sulfúrico; se pone la mezcla en un matraz ó en una retorta, y se la mantiene durante seis ú ocho horas á una temperatura de 50 á 60°. Entonces se añade agua á la mezcla, y se precipita ordinariamente un aceite mas ó menos coloreado que constituye el eter cítrico; digo ordinariamente, porque sucede algunas veces que la eterificacion no se verifica. La formacion del eter cítrico es una operacion muy regular, que depende de una reunion de circunstancias desconocidas hasta aquí.

Al eter cítrico no se le puede destilar sin alteracion. Este cuerpo no ha sido jamás estudiado.

ETER TARTRICO.

THENARD, *Mem. de Arcueil,* tom. II, pag. 13.

3245. Buscando el modo de obtener el eter tártrico, se presentaron unos productos curiosos que merecen un nuevo estudio. Hé aquí los hechos:

Se toman 7 partes de alcohol, 6 de ácido tártrico y 2 de ácido sulfúrico concentrado. Se destila esta mezcla hasta que forme un poco de eter sulfúrico, y cuando esto se ha verificado se retira el fuego del horno y se deja enfriar la retorta. El licor se convierte por el enfriamiento en un jarabe espeso; añadiéndole potasa se precipita mucho bitartrato de potasa. M. Thenard satura exactamente el licor, le evapora, le trata en frio por el alcohol muy concentrado, y obtiene por la evaporacion de la disolucion alcohólica una sustancia que se convierte en un jarabe espeso por el enfriamiento.

Esta sustancia tiene un color moreno, un sabor amargo, no tiene olor, no es ácida y es muy soluble en el agua y en el alcohol. No precipita al cloruro de calcio, pero sí con mucha abundancia al cloruro de bario. Cuando se la calcina esparce vapores espesos que exhalan un olor fuerte de ajo, y deja un resíduo carbonoso que no es alcalino, y que contiene mucho sulfato de potasa. Cuando se la destila con la potasa se obtiene alcohol y un tartrato de potasa.

Es evidente, segun las propiedades de esta materia, que no se la debe considerar como á eter tártrico, ó al menos como á eter tártrico puro. Parece que esta sustancia tiene alguna analogía con la que M. Mitscherlich ha obtenido recientemente combinando el ácido sulfúrico y el ácido benzoico. Sería muy

posible que la sal obtenida por M. Thenard no fuera, en efecto, otra cosa que un sulfato doble de ácido tártrico y de potasa. En todo caso, útil y curioso sería practicar con esta sustancia un análisis exacto.

Existe una observacion antigua de M. Trommsdorf, que debo colocar en su lugar, y que merece ciertamente fijar la atencion.

Cuando se hace disolver ácido tártrico en el alcohol absoluto, se obtiene por la concentracion un licor biscoso, pero el ácido tártrico no cristaliza. Si se satura este producto por la creta, se deposita tartrato de cal, pero queda en disolucion una sal que contiene cal, ácido tártrico y alcohol.

Es muy probable que M. Trommsdorf haya preparado de esta manera un verdadero tartro-vinato de cal, y que el estudio detenido sobre esta sal ó sobre sus congeneradas, permita obtener no solamente al eter tártrico, sino tambien á otras combinaciones interesantes.

En todo caso no me detendré en recomendar como punto interesante unas investigaciones dignas de atencion sobre todo lo concerniente á las relaciones del alcohol con los ácidos tártrico, málico, cítrico, químico, láctico y otros ácidos no volátiles, que se consideran bajo este punto de vista.

Accion del cloruro de platino sobre el alcohol.

3246. El alcohol ejerce, así sobre el cloruro de platino como sobre el cloruro de iridio, una accion muy notable que ha sido observada por primera vez por M. Zeise.

Cuando se pone en contacto el alcohol concentrado con el cloruro de platino, se disuelve esta sal. Cuando se evapora la disolucion, se desprende entre otros productos ácido hidrocló-

rico, y se encuentra en el resíduo una sal que retiene, en el estado de combinacion, una parte de los elementos del alcohol. Esta sal es la que sirve para producir los cuerpos conocidos bajo los nombres de sales etéreas de Zeise.

Añadiendo sal amoniaco á este resíduo, se obtiene desde luego un precipitado formado por la combinacion de la sal amoniaco con una porcion de cloruro de platino que ha escapado á la accion del alcohol. Vertiendo un esceso de hidroclorato de amoniaco, este forma con el cloruro de platino etéreo una sal doble que se puede hacer cristalizar.

Estos cristales se separan de su agua madre, se los redisuelve en el agua y se añade á la nueva disolucion el cloruro neutro de platino. Al momento se forma un precipitado de cloruro de platino amoniacal, que arrastra toda la sal amoniaco en esceso que se encuentra en el licor.

El licor se filtra, y este no contiene otra cosa que la combinacion doble de cloruro y de platino, de sal amoniaco y de gas oleíiante, ó de este y agua, porque no se ha verificado todavía bien la composicion de este cuerpo.

A esta disolucion se la evapora en el vacío poniendo debajo una cápsula que contenga ácido sulfúrico, que se reemplaza al final de la operacion por otra que contenga potasa cáustica. Evaporando el resíduo hasta sequedad se presenta bajo la forma de una masa amarillo claro, gomosa, sin aspecto cristalino, que adquiere por la influencia de la luz un color verdoso que concluye por adquirir el negro. Este cuerpo, sometido á la destilacion seca, produce ácido hidroclórico, hidrógeno bicarbonado y platino metálico que queda mezclado con carbon: es soluble en el agua sin ser delicuescente, y se disuelve igualmente en el alcohol. Sus disoluciones están coloreadas en amarillo.

Este cuerpo se combina con otros cloruros, y produce unas sales triples que pueden cristalizar. M. Zeise solo ha estudiado las combinaciones formadas por el hidroclorato de amoniaco, el cloruro de potasio y el de sodio. La sal producida por el último de estos cuerpos solo cristaliza con mucha dificultad. Las sales producidas por los cloruros de potasio y por el hidroclorato de amoniaco, cristalizan, por el contrario, con mucha facilidad.

Si se abandona asímismo una disolucion de cloruro de platino etéreo, se enturbia poco á poco y produce un depósito de color pardo. Esta sal se descompone igualmente cuando se la hace hervir.

Cuando se la pone en digestion con la magnesia hidratada, esta base, segun M. Zeise, se apodera del cloro de la combinacion y se precipita protóxido de platino, que retiene en combinacion al hidrógeno carbonado que se hallaba en la sal. Separando el esceso de magnesia por medio del ácido nítrico, se puede lavar este nuevo compuesto con el agua y hacerle secar en el vacío. El agua no le destruye. Tambien se puede precipitar este compuesto notable por medio de la potasa cáustica; pero entonces se halla mezclado con un poco de platino metálico. Este compuesto de óxido de platino y de una materia etérea, detona con fuerza cuando se le espone á un calor suave; lo mismo sucede con el polvo negro que se precipita cuando se pone el cloruro etéreo en contacto con el cobre metálico.

Cuando se trata la disolucion de cloruro etéreo por el amoniaco, se precipita un polvo amarillo claro que se ennegrece bajo la influencia de la luz; este es ligeramente soluble en el agua y en el alcohol. M. Zeise considera á este compuesto como á un subcloruro de platino amoniacal.

Tambien se forma un cianuro de platino etéreo mezclando el cloruro etéreo con cianuro de mercurio. Esta sal es blanca y voluminosa cuando se la acaba de precipitar, y se ennegrece bajo la influencia de la luz.

Todas estas propiedades son muy curiosas; estas nuevas sustancias tienen mucho interés, y se puede sentir la dificultad que hay para obtenerlas puras, porque de lo contrario las dudas que reinan sobre su composicion es seguro no existirian ya. Se pueden hacer sobre ella tres suposiciones, y aquí tomaremos como ejemplo la sal etérea de platino. Puede admitirse en ella al hidrógeno bicarbonado, al eter y al alcohol.

En el primero contendrá:

{ 2 at. platino.	53,1
{ 4 at. cloro.	19,1
{ 1 at. potasio.	9,5
{ 2 at. cloro.	10,6
{ 8 at. carbono.	6,6
{ 8 at. hidrógeno.	1,1
	100,0

En el segundo contendrá :

{ 2 at. platino.	51,9
{ 4 at. cloro.	18,6
1 at. cloruro de potasa.	19,6
{ 8 at. carbono.	6,4
{ 10 at. hidrógeno.	1,3
{ 1 at. oxígeno.	2,2
	100,0

En el tercero estará formada de:

{ 2 at. platino.	50,7
{ 4 at. cloro.	18,2
1 at. cloruro de potasa. . .	19,1
{ 8 at. carbono.	6,3
{ 12 at. hidrógeno, ...	1,5
{ 2 at. oxígeno.	4,2
	100,0

El análisis directo de M. Zeise deja absolutamente por decidir á cuál de estas tres fórmulas debe darse la preferencia.

Hé aquí sus resultados:

Platino.	Cloruro de potasio.	Carbono.	Hidrógeno.
51,3	20,3	7,1	1,5
51,2	19,7	6,9	1,6
50,4	»	6,8	1,2
50,2	»	6,5	1,0
52,5	»	5,7	1,4
»	»	»	1,0

Entre los números que la impureza de las materias empleadas ó la imperfeccion de los métodos analíticos hacen tan discordantes, es absolutamente inútil tomar un medio, cuando se trata de elegir entre tres fórmulas que difieren entre sí menos que los análisis. La naturaleza de las sales etéreas de que se trata me parece, pues, desconocida hasta el presente, y que solo podrá establecerse por medio de nuevos análisis. No

puedo comprender en todo caso, cualquiera que sea la verdadera de las tres fórmulas precitadas, qué relacion tiene con la teoría de los éteres, que tan gratuitamente ha sido atacada en estos últimos tiempos, segun las discusiones del análisis de estas sales.

3247—3249. Para terminar este largo capítulo, me parece útil el reasumir los principales puntos que al menos, segun mi opinion, reclaman un pronto examen de parte de los químicos.

1.° La accion del potasio sobre el alcohol, el eter sulfúrico y los éteres formados por los hidrácidos.

2.° La accion de la potasa y de los álcalis en general sobre el alcohol y el eter sulfúrico.

3.° La investigacion de las combinaciones formadas por los hidrácidos, que corresponden al ácido sulfovínico y á los sulfovinatos.

4.° Una investigacion análoga para el ácido nítrico, el ácido arsénico, y en general para los ácidos minerales poderosos que tienen ó no la propiedad de eterificar al alcohol.

5.° La misma cuestion con respecto á los ácidos orgánicos.

6.° Buscar el modo de producir el eter carbónico, para compararle con el azucar propiamente dicho.

7.° Estudiar de nuevo el aceite pesado de vino y el aceite ligero de vino, así como los cristales que produce este último.

8.° Estudiar la accion del amoniaco sobre el aceite pesado de vino.

9.° Buscar el modo de producir el eter sulfuroso, el eter nítrico propiamente dicho, el eter hidroflúrico, etc.

10. Obtener las combinaciones del azufre y del fósforo análogas al licor de los holandeses.

CAPITULO IX.

Accion *del cloro, del bromo y del iodo sobre el alcohol. Cloroformo, Bromoformo, iodoformo; Cloral y Bromal.— Productos oleosos formados por el cloro con el alcohol y el eter.*

3250. La accion del cloro, del bromo ó del iodo, sobre el alcohol, puede originar dos clases de productos que vamos á examinar aquí, aunque salen verdaderamente de la serie del hidrógeno bicarbonado.

Cuando la accion del cloro ó del bromo se ejerce directamente sobre el alcohol puro, se obtienen los cuerpos conocidos bajo los nombres *de cloral* ó *de bromal*. El iodal no es conocido como tampoco el sulfal, el fosfal ni otros compuestos análogos que seria muy curioso producir.

El cloral se forma en virtud de las reglas de sustitucion que dejamos establecidas. Se representa por el óxido de carbono y por otro cuerpo que vamos á designar bajo el nombre de cloroformo. Lo mismo sucede con el bromal que se representa por el óxido de carbono y por el bromoformo.

El cloroformo puede obtenerse, no haciendo obrar directamente el cloro sobre el alcohol, pero sí poniendo estos dos cuerpos en contacto por el intermedio de una base, ó bien haciendo obrar esta base sobre el cloral. Su composicion es precisamente la misma que la del ácido fórmico anhidro, suponiendo que el oxígeno de este ácido asté reemplazado por el cloro. Existen otras dos combinaciones análogas, que son el *bromoformo* y *el iodoformo*. Probablemente se llegará á formar el sulfoformo, el fosfoformo y otros productos de la mis-

ma naturaleza. Los tres cuerpos ya conocidos que hacen parte de este grupo poseen un sabor azucarado y se convierten bajo la influencia de los álcalis hidratados en formiatos y cloruros, bromuros ó ioduros.

Cloroformo.

Soubeiran, *An. de quim., y de fís.* tom. XLVIII, página 131.
Liebig, *An. de quim. y de fís.* tom. XLIX, pag. 146.
J. Dumas, *An. de quim. y de fis.* tom. LVI, pag. 113.

3251. En estos últimos años, han descubierto lo señores Soubeiran y Liebig al mismo tiempo poco mas ó menos, una combinacion etérea muy notable, que se produce fácilmente destilando el alcohol con el cloruro de cal disuelto en agua.

El cloroformo se presenta bajo la forma de un líquido muy denso, claro y trasparente como el agua. Su olor y propiedades físicas tienen alguna analogía con las del aceite de los holandeses; pero es mas denso y su punto de ebullicion no tan elevado.

Su densidad á 18° centígrado, es de 1,480; hierve á 60°,8. La densidad de su vapor es igual á 4,2.

El cloroformo no es inflamable; sin embargo poniendo á la llama del alcohol, una barilla de vidrio que se halle humedecida con este líquido, se advierte una llama amarilla y fuliginosa. El aceite del gas olefiante se inflama fácilmente en las mismas circuustancias y arde con una llama grande y hermosa, cuyo borde inferior se encuentra siempre coloreado en verde.

Si se hace pasar el cloroformo en vapores sobre el hierro

ó el cobre metálicos enrojecidos, se descompone enteramente. Se obtiene un cloruro metálico cubierto de carbon; pero no se produce ningun gas inflamable, segun M. Liebig; esto parece dificil de esplicar. Conduciendo su vapor al través de un tubo de vidrio caliente hasta el grado rojo oscuro, se obtiene una pequeña cantidad de gas, del cual una parte es absorvida por el agua y la otra se inflama y arde con una llama verde. La superficie interior del tubo se ennegrece y cubre de una multitud de cristales blancos filamentosos, que á juzgar por su olor, tienen una gran semejanza con el cloruro de carbono sólido de M. Faraday.

Este cuerpo se descompone por la cal al grado rojo débil y no se obtiene ninguna señal de gas inflamable. A una temperatura mas elevada se obtiene gas, óxido de carbono, cuya formacion es debida á la reaccion del carbon depositado sobre el carbonato de cal producido.

El cloroformo no se descompone por el potasio, asi que se puede destilar sobre este metal sin que se manifieste en él la menor alteracion. Sin embargo, se advierte que el potasio se cubre al principio de esta operacion de algunas burbujas de gas hidrógeno que parecen aumentarse haciendo hervir el líquido. Calentando el potasio en el vapor del cloroformo, se inflama con esplosion. En este caso se forma cloruro de potasio y carbon que se deposita.

No se descompone facilmente por los alcalis hidratados ò disueltos, mas adelante veremos efectivamente, que se produce por el auxilio de estos cuerpos en la descomposicion del cloral. Sin embargo, el cloroformo bajo la influencia de una ebullicion prolongada concluye por convertirse en cloruro y en formiato, descomponiendo el agna ó la base.

El alcohol y el eter le disuelven facilmente pero el agua

y le precipitan de sus disoluciones. Este cuerpo disuelve al fósforo, al azufre y al iodo, cuyas sustancias no ejercen sobre él ninguna accion descomponente.

Esta nueva combinacion se obtiene destilando una mezcla de cloral, cuyo compuesto describiremos mas adelante, con una lechada de cal, de potasa, ó con el agua de barita. Se recoge un líquido muy denso, claro y trasparente; se le agita muchas veces con agua pura, y despues de haberle separado una gran parte del agua por medio de una pipeta, se añade á la que queda, seis ú ocho veces su volúmen de ácido sulfúrico concentrado; concluido esto, se le agita nuevamente, se le deja reposar y se decanta el cloroformo que sobrenada en el ácido. Por último, se le destila en el baño maría con la barita en un aparato bien seco: de esta manera se obtiene el cloroformo puro y privado de agua.

Este cuerpo se puede preparar fácilmente y en gran cantidad destilando el alcohol muy dilatado en agua, con el clorito de cal. Para una libra de clorito y tres libras de agua, se ponen 203 onzas de espíritu de vino. Como la masa se hincha mucho por la destilacion es necesario elegir una retorta bastante grande. En esta operacion se obtiene un peso de cloroformo igual al del alcohol empleado.

Tambien se le puede obtener y en mayor cantidad todavia, destilando la acetona con el clorito de cal en las mismas circunstancias.

El análisis da la fórmula siguiente para la composicion del cloroformo.

C^4. . . .	153,04	10,24
H^2. . . .	12,50	0,83
Ch^6. . .	1327,96	88,93
	1494,50	100,00

Estos resultados convienen con la densidad de su vapor. En efecto, se tiene:

4 vol. carbono. . . .	=	1,6864
2 vol. hidrógeno. . .	=	0,1376
6 vol. cloro. . . .	=	14,6300
		16,4540

$$\frac{16,4540}{4} = 4,113$$

Bromoformo.

J. Dumas, *An. de quim. y de fis.*, tom. LVI, pag. 113.

3252. Con el bromo se obtiene fácilmente una combinacion análoga al cloroformo. Para prepararla se forma primero bromuro de cal y se le trata por el alcohol ó por la acetona, precisamente como si se obrara por el cloruro de cal. Los fenómenos son los mismos, y se obtiene igualmente un licor oleoso y pesado.

Agitando este con el ácido sulfúrico pasa á ocupar por el reposo el fondo del vaso, porque es mas pesado que el ácido sulfúrico concentrado. En seguida se le separa por medio de

una pipeta y se le rectifica por la destilacion. Puesto en contacto con el cloruro de cálcio fundido, abandona el agua ó el alcohol que haya podido conservar. El cloruro de calcio fundido sobrenada por ser el licor mas denso que él. Es necesario por lo tanto agitar la mezcla de tiempo en tiempo y prolongar el contacto.

Como esta materia no es tan volátil como el cloroformo es mucho mas fácil convertirla en bromuro de potasio y en formiato de potasa, por la simple ebullicion con una disolucion de este álcali.

El bromoformo contiene:

C^4.	. . =	153,04	4,93
H^2.	. . =	12,50	0,40
Br^6.	. . =	2934,90	94,67
		3100,44	100,00

Iodoformo.

Serullas, *An. de quím. y de fís.* tom. XX, pag. 163, tom. XXII, pag. 172; tom. XXII, pag. 222, y tomo XXVIII, pag. 56.

J. Dumas, *An. de quím. y de fís.*, tom. LVI, pag. 113.

3253. Existe un cuerpo análogo á los dos precedentes que M. Serullas hàbia obtenido hacia mucho tiempo, tratando el iodo en unas circunstancias semejantes á las que acabamos de enunciar.

El iodoformo es sólido, y cristaliza en pequeñas lentejuelas nacaradas, de un amarillo de azufre. Es friable y suave

al tacto; exhala un olor de azafrán; no tiene sabor, pero su disolucion alcohólica posee un sabor azucarado. A una temperatura poco elevada, insuficiente para carbonizar el papel; se descompone en iodo, ácido hidroiódico y carbon. Es poco soluble en el agua; se disuelve bastante bien en el alcohol, y se precipita de esta disolucion por el agua.

Se le obtiene vertiendo una disolucion alcohólica de sosa ó de potasa en otra disolucion de alcohol y de iodo hasta que esta se decolore. Se evapora el licor hasta sequedad y se lava el resíduo con agua fria que arrastra todo el ioduro de potasio ó de sodio y que deja el iodoformo. Estando este disuelto en el alcohol hirviendo cristaliza en seguida por el enfriamiento.

Calentando el iodoformo con una disolucion de potasa, entra en fusion y parece volatilizarse en parte durante la ebullicion. El licor contiene mucho ioduro de potasio y formiato de potasa.

Si se trata de calentarle en una campana encorvada llena hasta la mitad de azoe seco y puro, con un poco de potasio, este se funde, se hace incandescente y determina una esplosion violenta.

Los resultados de su análisis conducen á la fórmula siguiente:

C^4. . . .	=	153,04	3,12
H^2. . . .	=	12,50	0,26
Io^6. . . .	=	4730,58	96,62
		4896,12	100,00

Cloral.

Liebig, *An. de quím. y de fis.*, tom. XLIX, pag. 146
J. Dumas, *An. de quím. y de fis.* tom. LVI, pag. 113.

3254. Bajo este nombre, que solo recuerda el cloro y e alcohol, designa M. Liebig uno de los productos que se obtienen por la accion del cloro sobre el alcohol.

Este compuesto se presenta como un líquido claro y trasparente; sin color graso al tacto, que mancha el papel lo mismo que los aceites grasos; pero que estas manchas desaparecen en poco tiempo.

Su densidad á 18°, es de 1,502. Hierve á 94° centígrado y se destila sin esperimentar alteracion. La densidad de su vapor es igual á 5 aproximadamente.

Su olor es penetrante, y escita las lágrimas. Su sabor es nulo ó un poco graso. En el estado anhidro es muy cáustico, sobre todo cuando la piel se encuentra espuesta á su vapor hirviendo. Se disuelve en el agua con mucha facilidad, en gran cantidad y sin dejar resíduo. Dejando caer algunas gotas de este cuerpo en el agua se precipita inmediatamente al fondo del vaso bajo la forma de un líquido oleaginoso; pero calentando ligeramente estas gotas se disuelven en seguida. La disolucion del cloral en el agua, no tiene sabor pronunciado; pero su olor característico aparece en seguida cuando se calienta la disolucion. El líquido no posee reaccion ácida. Vertiendo en él nitrato de plata, no se forma precipitado de cloruro de plata. Cuando la disolucion concentrada de cloral en el agua es sometida á la ebullicion con el óxido rojo de mercurio no se observa ningun cambio.

Si en vez de calentar suavemente el cloral con el agua,

se le pone en contacto con algunas gotas de este líquido, se combina con él por medio de la agitacion, con produccion de calor. Algunos instantes despues se trasforma esta combinacion en una masa blanca cristalina.

Vertiendo algunas gotas de cloral en un frasco seco, se cubren inmediatamente las paredes del vaso de una multitud de cristales desenvueltos, agrupados en estrellas, que se cruzan en todos sentidos; para esto es necesario que el aire esté un poco húmedo, porque si el vaso y el aire estan perfectamente secos, no se produce este fenómeno.

Estos cristales puestos en contacto con el agua se disuelven en ella por medio del calor sin dejar resíduo. Esta disolucion contiene al cloral, que no ha sufrido alteracion alguna en esta cristalizacion. A estos cristales debe considerárselos como á un hidrato de cloral.

Cuando el cloral no está perfectamente puro y contiene un poco de agua, se enturbia despues de algunos dias y deja depositar un cuerpo blanco que llamaremos *cloral insoluble*. Este se forma con mas facilidad cuando se abandona el cloral asímismo sobre el ácido sulfúrico del comercio.

El cloral disuelve al bromo, al iodo, al fósforo y al azufre por medio del calor, con bastante facilidad. El iodo le comunica un color de púrpura muy rico. Los óxidos metálicos anhidros no tienen accion sobre el cloral. Se le puede destilar sobre el óxido de cobre, de magnesio ó de mercurio, sin que esperimente la menor alteracion: con la cal, la barita y la estronciana anhidras se conduce del mismo modo; pero destilando el cloral con estos últimos óxidos debe ponerse en esceso porque calentándolos solamente hasta la temperatura del agua hirviendo en el vapor del cloral le descomponen instantáneamente.

Haciendo pasar vapor de cloral sobre la cal ó la barita an-

hidras y calientes, se ponen candentes estas bases. Entonces se desprende óxido de carbono y se forma un cloruro metálico impregnado de un carbon ligero. Muchas veces sucede que rectificando el cloral sobre la barita ó la cal en el momento en que el líquido no cubre bien el resíduo, se calienta toda la masa hasta el punto de enrojecerse y queda mucho tiempo en este estado de incandescencia. Entonces se obtiene por resíduo mucho cloruro de bario ó de cálcio mezclados con una materia morena, y pasa á la destilacion un aceite coloreado que ya no es cloral.

Pasando sobre el hierro ó sobre el cobre enrojecidos, el vapor de cloral los trasforma en cloruros metálicos. Despues de esto se los halla cubiertos por una capa de un carbon poroso y brillante.

Aunque las bases alcalinas en el estado anhidro no descomponen el cloral, sino por medio del calor, y solo cuando obran sobre el vapor, su accion es muy otra bajo la influencia del agua.

Estos óxidos alcalinos descomponen al cloral en el estado de hidrato ó disuelto en el agua, con la mayor facilidad y con desprendimiento de calor. En esta descomposicion no se advierte cambio de color ni desprendimiento de gas; se produce cloro-formo que se separa del formiato que se disuelve, y al mismo tiempo un poco de cloruro que proviene de la destruccion de una porcion de cloro-formo.

El ácido nítrico parece que no tiene accion sobre él aun en caliente. Se le puede hacer hervir en el cloro gaseoso, ó esponerle al sol en un frasco lleno de cloro sin que esperimente alteracion. Por esta operacion solo adquiere un color amarillo desde que viene á contacto con el cloro, y disuelve un poco de este gas.

3255. El modo mas seguro de obtener el cloral puro, consiste en someter el alcohol absoluto á la accion del cloro seco. Cualquiera se formará facilmente una idea de las precauciones que deben tomarse para esta operacion cuando digamos que para tratar media kilógrama (poco mas de una libra) de alcohol, se necesitan lo menos 1200 litros (2379,3600 cuartillos) de cloro, y que se formen cerca de 1500 litros (2974,2000 cuartillos) de ácido hidroclórico gaseoso.

El cloro se prepara por medio del peróxido de manganeso, de la sal marina y del ácido sulfúrico. Teniendo el balon que sirve para producirle, 15 ó 20 litros (de 29,7420 á 39,6560 cuartillos) de capacidad puede recibir las materias necesarias para la produccion de todo el cloro que se necesita, de suerte que no hay necesidad de añadir el ácido sulfúrico sino á medida que va siendo necesario.

El cloro gaseoso se recibe en un frasco de Woulf vacio, donde se enfria y deja depositar una parte de su humedad. En seguida pasa á otro segundo frasco que contiene cloruro de calcio, despues á otro vacío y seco destinado á recibir el alcohol si sobreviene una absorcion durante el esperimento.

El cloro llega por fin á un balon que contiene alcohol, y se deposita en su fondo. Este balon tiene un tubo que dirige los vapores de ácido hidroclórico á una buena chimenea.

Se escita nuevamente la corriente de cloro que desde luego se convierte enteramente en ácido hidroclórico. Desde que la combustion se detiene, el alcohol se colora en amarillo; entonces se ponen algunos carbones debajo del balon y desaparece inmediatamente el color. Partiendo desde este momento es necesario mantener tibio el alcohol y elevar mas y mas la temperatura continuando siempre una corriente rá-

pida de cloro, hasta que el líquido casi hirviendo no obre ya sobre el cloro que le atraviesa.

En doce horas pueden convertirse en cloral 200 gramas (4008 granos) de alcohol operando sobre 500 á 600 gramas (10020 á 12024 granos), exige el esperimento dos ó tres dias.

El licor que resta en el balon está mezclado con dos ó tres veces su volúmen de ácido sulfúrico concentrado. Introducida la mezcla en la retorta, se la somete inmediatamente á una destilacion moderada. Desde la primera impresion del fuego se reune el alcohol á la superficie del ácido bajo la forma de un aceite claro y muy fluido que se volatiliza rápidamente. Un poco antes que la capa oleosa haya desaparecido en su totalidad, se detiene la operacion. El producto volátil que se obtiene se mete en un balon con un termómetro. Se le hace hervir hasta que su punto de ebullicion ascienda á 94 ó 95°. Desde luego está mas bajo, pero bien pronto llega á este término y se fija.

El licor restante se redestila con el ácido sulfúrico concentrado, y despues se le somete de nuevo á la ebullicion. Por último, se introduce al producto en una retorta en la cual se ha puesto un poco de cal apagada, despues de recien calcinada hasta el grado rojo. Se le destila en un baño de agua saturada de sal marina y se obtiene el cloral puro ó poco menos.

En la purificacion del cloral, se emplea el ácido sulfúrico para separar el alcohol que puede haber escapado á la accion del cloro. Retiene á este alcohol ó le trasforma en eter sulfúrico, y se apodera por otra parte del agua que acompaña al cloral impuro. Haciendo hervir al cloral tratado por el ácido ulfúrico, se separa de él, el ácido hidroclórico ó el eter sul-

fúrico y en rigor el alcohol, si es que ha quedado alguna cantidad. Por último rectificándole sobre la cal viva, se apodera del ácido hidroclórico restante, y con tal que la temperatura sea moderada el cloral hidratádo queda en la retorta porque su punto de ebullicion es mas elevado que el del cloral anhidro.

Es necesario no emplear si es posible un esceso de cal como se ha visto anteriormente, porque desde que la materia se halla casi enteramente volatilizada y la cal se encuentra en presencia del vapor del cloral se establece una reaccion de las mas vivas. La cal se pone candente, y todo el cloral se encuentra destruido y reemplazado por un aceite amarillento que se volatiliza; se forma cloruro de calcio y una materia morena que queda con él en la retorta.

Cuando se obtiene el cloral anhidro, basta mezclarle con un volúmen de agua para obtener el cloral hidratado. Se disuelve con calor y evaporando el licor en el bacio ó bien al aire, suministra una hermosa cristalizacion de cloral hidratado.

3256. Los diversos resultados de mis análisis dan para la fórmula del cloral anhidro, $C^8 H^2 C^6 O^2$, que suministra las relaciones siguientes :

C^8.	306,08	16,6
H^2.	12,50	0,7
Ch^6.	1327,92	71,9
O^2.	200,00	10,8
	1846,50	100,0

Calculando segun la misma fórmula, la densidad del vapor del cloral se encuentran los números siguientes :

C^8.	3,3744
H_2.	0,1376
Ch^6.	2,2052
O^2.	14,5296

$$\frac{20,2468}{4} = 5061$$

Hemos visto que el cloral en presencia de una base como la potasa, la sosa, la barita etc. y aun como el amoniaco líquido, se convierte bajo la influencia del agua, en cloroformo y en ácido fórmico. Su fórmula esplicá perfectamente esta reaccion. En efecto, el cloral se representa por el cloroformo y el óxido de carbono en volúmenes iguales, y se sabe que el óxido de carbono uniéndose al agua puede constituir ácido fórmico.

La reaccion del cloral en semejante caso se representará de la manera siguiente:

$$C^8 O^2 H^2 Ch^6 + H^2 O = C^4 H^2 O^3 + C^4 H_2 Ch^6$$

Pero como el cloroformo puede producir un cloruro metálico y un formiato, en presencia de una disolucion alcalina hirviendo, se concibe que una porcion de este cuerpo se descompondrá precisamente de esta manera, y tanto mas si se encuentra en el estado naciente espuesta á la accion de la base; de esta descomposicion resulta una cantidad de formiato y cierta cantidad de cloruro.

3257. *Cloral hidratado.* Ya he dicho anteriormente que

el cloral se disuelve en el agua con desprendimiento de calor y que la disolucion espuesta al bacio seco se concreta en una masa blanca cristalina. El mismo resultado se obtiene por una evaporacion espontánea al aire. El cloral cristaliza entonces en una forma mas regular y afecta la romboidal. Es necesario no dejar este producto demasiado tiempo espuesto al aire, porque se volatiliza como el alcanfor comun.

Los análisis dan para la composicion del cloral hidratado la fórmula siguiente, que es muy sencilla, $C^8 H_2 Ch_6 O^2 + H^4 O^2$, en lo que se supone cada volúmen de cloral combinado con un volúmen de vapor acuoso.

Segun esta composicion se advierte que el cloral hidratado puede representarse por el ácido hidroclórico y el óxido de carbono; pero nada indica que los elementos se hallen combinados en él bajo esta forma, en todo prueba por el contrario, que es una simple combinacion de cloral y de agua.

En efecto, la densidad de su vapor se halla igual á 2,76. Luego si se toma la densidad del cloral hidratado y la del vapor acuoso en volúmenes iguales, se encuentran:

1 vol. cloral.	5,061
1 vol. vapor de agua. . . .	0,620
	5,681

$$\frac{5,681}{2} = 2,840$$

Así, el cloral hidratado se compone de un volúmen de cloral anhidro y de un volúmen de vapor de agua sin condensacion.

3258. *Cloral insoluble.* M. Liebig distingue bajo este

nombre una sustancia singular que se forma cuando se abandona el cloral á la accion del ácido sulfúrico concentrado á la temperatura ordinaria. Esta sustancia se obtiene poniendo en un frasco esmerilado una cantidad de cloral puro con cinco ó seis veces su volúmen de ácido sulfúrico del comercio; el frasco bien tapado se abandona asimismo durante 24 horas. Al cabo de este tiempo el cloral se encuentra convertido en una sustancia blanca opaca y bastante compacta. Despues de algunos dias se diluye todo en el agua, teniendo cuidado de moler la materia para hacer el lavado mas fácil; se pasa todo sobre un filtro donde se lava con agua hirviendo, ínterin el líquido pase ácido. El polvo blanco que queda sobre el filtro se seca bien al aire y posee despues un olor débil etéreo particular.

Este producto presenta algunas propiedades singulares. Es insoluble en el agua al poco mas ó menos, aun cuando este líquido se halle hirviendo. El alcohol y el eter no le disuelven. Destilándole con el ácido sulfúrico concentrado, se conduce como el mismo cloral, y produce un líquido incoloro que tiene todas las propiedades de este. Despues de algunos dias toma este líquido, segun M. Liebig, el estado del cuerpo blanco anterior, y se hace sólido é insoluble. Sin embargo, en esta destilacion parece que se descompone una pequeña parte, porque el ácido sulfúrico se ennegrece y el producto de la destilacion, contiene ácido hidroclórico. Si se calienta el cuerpo blanco en una retorta en el baño de aceite, y à la temperatura de 150 ó 200°, se advierte que se sublima sin fundirse y que el producto volatilizado, es sin embargo, líquido y criataliza á la manera del cloral hidratado.

El cloral insoluble contiene :

Carbono. .	17,75
Hidrógeno .	1,10
Cloro. . .	67,74
Oxigeno. .	13,41
	100,00

Estos números conducen á la fórmula siguiente :

C^{24}. . .	918,2	17,62
H^{8}. . .	50,0	0,96
Ch^{16}. . .	3541,1	67,98
O^{7}. . .	700,0	13,44
	5209,3	100,00

Comparando esta fórmula con la del cloral, se advierte que está representada por tres átomos de cloral, que habrán perdido dos átomos de cloro y ganado dos átomos de agua. Esto basta para dar una razon de la formacion de este compuesto; pero dista mucho de satisfacer completamente sobre este punto y menos todavia con respecto á su naturaleza íntima que queda ignorada.

3259. Si volvemos ahora sobre la reunion de los resultados que preceden, advertiremos que es muy fácil el representar todas las reacciones que se encuentran en ellos, sin otras muchas que á primera vista han parecido poco aproximadas á ellas.

Cuando se somete el alcohol á la accion del cloro hasta que termine la accion del gas, se advierte que el alcohol con-

serva intacto su carbonato, todo su oxígeno, y que pierde diez átomos de hidrógeno de doce, ganando seis átomos de cloro. La reaccion exige :

4 volúm. de alcohol. = { 4 vol. de hid. carbonado. = $C^9 H^8$. 4 vol. vapor de agua. . = $H^4 O^2$
6 vol. de cloral.

Por último, suministra :

20 vol. de ácido hidroclórico. = $C^{10} H^{10}$.
4 vol. de alcohol. . . . = $C^8 O^2 H^2 Ch^6$.

De donde se deduce que cada volumen de alcohol produce un volúmen de cloral.

Estudiando detenidamente estos resultados, se advierte que los diez volúmenes de hidrógeno separados del alcohol, se han empleado para seis volúmenes de cloro solamente.

Cuando me ocupé de estos análisis, ya sabia por los esperimentos que habia practicado relativamente á la accion del cloro sobre la esencia de trementina, que cada volùmen de hidrógeno que se separaba, era reemplazado por un volúmen igual de cloro; fenómeno que ya he considerado de una manera más general bajo el título de *Teoría de las instituciones* (2957). Debia pues esperar que los diez volúmenes de hidrógeno perdidos por el alcohol, serian reemplazados por diez volúmenes de cloro, lo cual no se ha verificado.

La causa de esta diferencia, es fácil de adivinar. El alcohol puede representarse por el agua y por el hidrógeno carbonado, y desde que se admite que el cloro obra sobre el hidrógeno del agua de otra manera que sobre el hidrógeno carbonado, se pone en claro la anomalía aparente que acabamos de indicar.

Segun esta distincion, se concebirá que el cloro y el alcohol representan aquí verdaderamente hidrógeno carbonado, agua y cloro. Tambien se concibe que puestos estos cuerpos en contacto, determinará el cloro la descomposicion del agua, se apoderará del hidrógeno para formar ácido hidroclórico y dejará al hidrógeno carbonado la facultad de unirse con el oxígeno del agua. De esta manera se tendrá :

$$C^8 H^{12} O^2 + Ch^4 = C^8 H^8 O^2 + Ch^4 H^4.$$

Pero la fórmula $C^8 H^8 O^2$, no es otra cosa que la del eter acético. Es esencial el verificar si en efecto la produccion de este eter podria tener lugar bajo esta influencia.

En un frasco que contenia 3 litros (cerca de 7 cuartillos) de cloro seco, se han vertido 6 gramas (120 granos) de alcohol, lo cual corresponde al poco mas ó menos á las proporciones indicadas por la fórmula. Habiendo calentado el frasco á una temperatura muy elevada, desapareció el cloro en poco tiempo, y poniendo el licor en una retorta con un esceso de creta, se separó en dos capas, desde la primera impresion de calor. Una de ellas ligera, muy fluida y etérea, se destiló enteramente en el baño maría; era perfectamente neutra y poseia en el mas alto grado los caracteres del eter acético.

Poniendo en el alcohol la cal en porciones, á medida que la corriente de cloro las hace desaparecer, se puede graduar la accion segun conviene. De esta manera se obtiene el eter acético en mayor cantidad que por el medio precedente.

En fin, cuando se prepara el aceite que se forma por la accion del cloro sobre el alcohol, y que se ha separado del licor en que sobrenada, basta saturar este licor por la creta y destilarle en el baño maría, para reconocer en él la presencia

del eter acético. Muchos químicos han indicado ya su existencia en este último producto.

Sentado esto se advierte que bajo la influencia de la primera reaccion del cloro pueden producirse desde luego con cuatro volúmenes de alcohol, dos volúmenes de eter acético; perdiendo el alcohol cuatro volúmenes de hidrógeno y produciendo ocho volúmenes de ácido hidroclórico, sin que se una el cloro á los otros elementos del alcohol.

Partiendo desde este punto que marca el límite á que ha desaparecido toda el agua del alcohol, entra la accion del cloro en la regla indicada anteriormente.

Nos queda en efecto, $C^8 H^8 O_2$ que perdiendo H^6 gana precisamente Ch^6 para constituir los cuatro volúmenes de cloral.

Así dividiendo la reaccion en sus dos épocas, se tendrán las relaciones siguientes :

$$C^8 H^8 + H_4 O^2 + Ch^4 = C^8 H^8 O_2 + Ch^4 H^4.$$
$$C^8 H_8 O^2 + Ch^{12} = C^8 H^2 Ch^6 O^2 + Ch^6 H_6.$$

Estas relaciones son precisamente las mismas que indica la teoría, que consiste en considerar al alcohol como formado de volúmenes iguales de vapor de agua y de hidrógeno carbonado, y estoy convencido que adoptándola en esta obra, reuno unos hechos ciertos bajo el punto de vista mas probable.

Aceite cloralcoholico.

Berthollet, *Mem. de la acad. de ciencias,* año de 1785.
Thenard, *Mem. de Arcucil*, tom. II, pag. 147.
Despretz, *An. de quim. y de fis.*, tom. XXI, pag. 437.

Van-Mom, *An. de quim. y de fis.*, tom. XXXIV, pag. 141.
Morin, *An. de quim. y de fis.*, tom. XLIII, pag. 225.
Liebig, *An. de quim. y de fis.*, tom. XLIX, pag. 191.

3260. El producto oleoso que resulta de la accion del cloro sobre el alcohol, y que se distingue indistintamente bajo los nombres de eter clorado ó de eter clórico, le ha obtenido por primera vez Schéele, que preparaba este cuerpo por diversos procedimientos; unas veces saturaba el alcohol, de gas ácido hidroclórico y destilaba el licor sobre el peróxido de manganeso; otras destilaba el alcohol puro con el ácido hidroclórico y el peróxido de manganeso; otras en fin, hacia uso de la sal marina, del peróxido de manganeso, del alcohol y del ácido sulfúrico. Este químico obtenia por estos diversos medios una materia oleosa mas pesada que el agua. Berthollet y despues Thenard, han vuelto á estudiar este mismo cuerpo que han preparado haciendo pasar cloro lavado al alcohol puro.

Despues un gran número de químicos instruidos se han ocupado sobre este punto, sin añadir nada al conocimiento de las verdaderas propiedades de este cuerpo; pero examinando comparativamente sus resultados, se ve claramente que la reaccion complicada del cloro sobre el alcohol, da lugar á muchos productos muy distintos que es muy dificil aislar, y que varian singularmente segun que la accion del cloro ha sido mas ó menos prolongada.

A esto añadiré que confundiendo los productos de la accion del cloro sobre el alcohol, con los que provienen de la accion del mismo cuerpo sobre el eter sulfúrico y sobre el hidrógeno bicarbonado, se habian unido tambien á la complicacion de este punto; es evidente en efecto, que estas accio-

nes son distintas y deben describirse separadamente.

Cuando se hace pasar cloro lavado y seco al alcohol á 36°, este gas al principio de la operacion queda absorvido en su totalidad; el licor toma una tinta amarilla y se calienta. Durante mucho tiempo no se desprende ácido hidroclórico, probablemente no se desprende este ácido porque el alcohol sin atacar retiene á este gas en disolucion. Continuando la operacion se advierte una capa oleosa, que se deposita en el fondo de la proveta; su formacion parece tanto mas lenta, cuanto menos acuoso es el alcohol; á esta época el ácido hidroclórico se desprende con abundancia y la elevacion de temperatura que proviene de la reaccion favorece este desprendimiento.

La operacion puede suspenderse cuando la tercera parte del líquido parece estar formada de materia oleosa, habiendo hecho uso del alcohol á 36°. Añadiendo agua al licor que contiene esta materia oleosa, se precipita nueva cantidad que se deposita tambien en el fondo del vaso; el todo se separa por decantacion.

Este producto enrojece con mucha fuerza el papel azul del tornasol, y es muy difícil el neutralizarle; en vano se ha ensayado de agitarle diversas veces con el agua, y de emplear para saturarle los álcalis cáusticos y el amoniaco; su acidez resiste á todas estas pruebas, y vuelve á aparecer bien pronto cuando parece que se halla destruido. Por otra parte, se altera profundamente con estos diversos cuerpos que originan una materia morena, coposa, que tiene el aspecto de la ulmina, y que ha sido notada por todos los químicos que se han ocupado de este punto.

Los carbonatos alcalinos no producen esta materia morena sino con el tiempo; pero no neutralizan mejor á este producto.

El único procedimiento que se puede emplear para destruir esta acidez, consiste en hacer hervir la materia oleosa, precipitada por el agua, hasta que su punto de ebullicion quede al poco mas ó menos constante, lo que se verifica hácia los 190°; el licor empieza por otra parte á hervir mucho antes de 100°. Despues de esta ebullicion que espulsa todo el ácido hidroclórico, solo queda una sesta parte del licor empleado. El aceite obtenido de esta manera, posee un sabor fresco y un olor de menta. Como este aceite presenta unas propiedades variables, y es muy alterable antes que se le haya tratado como acabo de indicar, me parece inútil el referir aquí los análisis que se han practicado sobre el aceite impuro; estos presentan unas diferencias considerables debidas al estado de la materia ó á la imperfeccion de los métodos analíticos.

Destilando el aceite impuro con el cloruro de cal, ó bien con el ácido hidroclórico y el peróxido de manganeso, se obtiene un producto que parece mas neutralizable, pero que tal vez está menos puro que antes. Al fin de estas destilaciones se obtiene siempre una sustancia blanca cristalina, fusible á una temperatura inferior á 100°, y que es á no dudarlo nueva. Esta sustancia contiene cloro y no se disuelve en el agua.

Cuando se destila aceite, ácido y peróxido de manganeso, se calienta la mezcla por sí misma, y se forma un producto de un verde intenso que se disuelve. Al momento se declara una efervescencia, la tinta verde desaparece y se depositan unos copos morenos. La temperatura se eleva entonces hasta un punto que puede producir en ella una inflamacion y aun una esplosion; esto se evita por las efusiones de agua.

Todos estos fenómenos reclaman un examen profundo.

En cuanto á la cuestion de si realmente esta materia oleo-

sa sin rectificar contiene muchos productos distintos, no puede quedar dudosa, porque si se la destila en el baño maría con el agua y el carbonato de cal, pasa un líquido bastante rico en eter acético que se le puede aislar por medio del cloruro de calcio. La produccion del eter acético en esta circunstancia se ha notado por la mayor parte de los autores que se han ocupado en este asunto.

Aun cuando el producto que hierve á los 190° y del cual he hablado anteriormente, presenta una composicion que me ha parecido constante, temeria al publicarlo aquí dar unos resultados qur serán tal vez corregidos por esperimentos ulteriores. Por lo tanto, me contentaré con decir que contiene carbono, hidrógeno, cloro y oxígeno; que este último cuerpo se halla en él compuesto en cantidad considerable, lo cual cambia mucho las ideas emitidas por algunos químicos sobre este asunto.

CAPITULO X.

ACCION *de los nitratos de plata y de mercurio sobre el alcohol.*

FULMINATOS; ACIDO FULMINICO.

HOWARD, NICHOLSON, *Diario*, tom. IV, pag. 173.
CRUIKSHANKS, *Biblioteca británica*, tom. XIV, pag. 65.
BERTHOLLET, *Bibliot. británica*, tom. XVIII, pag. 259.
TOURCROY y THENARD, *Diario de minas.*, núm. 70 página 283.
BRUGNTELLI, *Gchclen. A.*, tom I, pag. 665.
DESCOTILS, *An. de quim.*, tom. LXII, pag. 193.
FJQUER, *An. de quim.*, tom. LXIII, pag. 104.

LIEBIG, *An., de quim., y de fis.*, tom. XXIV, pag. 294.
GAY-LUSSAC y LIEBIG, *An. de quim. y de fis.*, tom. XXV, pag. 285.
AUBERT, PELISSIER y GAY-LUSSAC, *An. de quím. y de fis.*, tom. XLII, pag. 5.

3261. Cuando se pone en presencia de los nitratos de plata ó de mercurio, el alcohol y el ácido nítrico, se forman por el calor de la ebullicion unas sales particulares de plata ó de mercurio á las cuales se ha dado el nombre de *fulminatos*. Estos contienen un ácido distinto que ha recibido el nombre de *ácido fulmínico*. Aunque el análisis haya hecho ver que el ácido fulmínico se puede representar por el cianógeno, y el oxígeno lo que forma una especie de ácido ciánico, seria muy útil que los químicos respetasen los nombres de ácido fúlmico y de fulminatos, porque estos advierten por sí mismos el gran peligro á que espone el manejo de estas preparaciones que tantas víctimas han ocasionado ya.

El fulminato de mercurio ha sido descubierto por Howard, cuyos bellos descubrimientos sobre las piedras meteóricas, y sobre la refinacion del azúcar han escitado tan vivamente la atencion de los sábios y de los industriales bajo diversos puntos.

Estas sustancias habian sido objeto de algunos análisis perfectos, cuando M. Liebig hizo ver que contenian un ácido comun que era la primera causa de su fulminacion. Poco tiempo despues los Sres. Gay-Lussac y Liebig, fijaron su naturaleza por unos análisis muy exactos.

Resulta de estos que los fulminatos contienen un ácido que no ha podido ser aislado, pero cuya composicion se representa por

4 at. carbono.	153,04	35,5
2 at azoe.	177,02	41,1
1 at. oxígeno.	100,00	23,4
	430,06	100,0

ó bien por

2 at. cianógeno. . .	330,06	76,6
1 at. oxígeno. . . .	100,00	23,4
	430,06	100,0

Este ácido como ya se ha notado es isomérico con el ácido ciánico propiamente dicho; pero difiere de él en todas sus propiedades.

Hasta el presente no se ha podido aislar el ácido fulmínico puro ni hidratado. Siempre que se ha buscado el modode separar sus bases salificables por un ácido mas poderoso que él, se combinan sus elementos en otras relaciones, ó se asocian los elementos del agua, para originar nuevos productos. Los oxácidos le convierten en ácido hidrociánico, y en amoniaco, cuyo resultado no se puede esplicar sino admitiendo la formacion de una tercera combinacion oxigenada que no ha sido reconocida. Los hidrácidos originan nuevos ácidos, compuestos de cianógeno y del cuerpo electro negativo del hidrácido. Asi los ácidos hidroclórico é hidroiódico producen ácido hidrociánico y queda en disolucion en el licor un nuevo cuerpo ácido compuesto de cloro ó de iodo con carbono, azoe é hidrógeno, cuyas propiedades no han sido estudiadas. El hidrógeno sul-

furado no produce ácido hidrociánico, pero sí un líquido ácido cuyas propiedades tienen analogía con las del ácido hidrosulfociánico. La mayor parte de los esperimentos que tienden á aislar al ácido fulmínico se han practicado sobre el fulminato de plata, por una disolucion de potasa de sosa, de barita, ó de cal cáustica, la mitad del ácido de plata se precipita y se obtiene una sal mas soluble, en la cual el álcali toma el lugar del óxido de plata precipitado. La nueva combinacion es una sal doble de plata y de la nueva base. Cuando se la trata por el ácido nítrico, se apodera este de la base mas poderosa, y se forma un precipitado de bifulminato de plata, dotado como el fulminato neutro de la facultad esplosiva. Esta propiedad de originar unas bisales y sales dobles, se encuentra en las combinaciones del ácido fulmínico con la mayor parte de las bases.

Cuando se calientan los fulminatos y cuando se los somete al choque ó el frotamiento, se descomponen produciendo una esplosion violenta y peligrosa.

3262. *Fulminato de mercurio.* A este fulminato se le obtiene disolviendo una parte de mercurio puro con doce partes de ácido nítrico á 38 ó 40°. Se añade á esta disolucion despues de fria, once partes de alcohol, cuya densidad sea 0,85. Calentando la mezcla al baño maria, entra en ebullicion y se la retira del fuego luego que el licor empieza á enturbiarse. La ebullicion continua despues por sí misma y crece hasta tal punto, que el líquido saltaria fuera del vaso, sino se vertiera por tiempos una cantidad de alcohol igual á la ya empleada. La reaccion está acompañada de un abundante desprendimiento de humos blancos y espesos, formados de vapores de ácido nítrico, de alcohol ó de eter hiponitroso; de ácido carbónico, de azoe y de diversos óxidos de azoe; estos

contienen ademas unos vapores mercuriales que son arrastrados con ellos. Cuando ha cesado todo el movimiento en el líquido, se deja enfriar el licor que deposita el fulminato, se decanta y se recibe el fulminato sobre un filtro.

Este fulminato es de un color gris amarillento. Para privarle del mercurio que puede hallarse mezclado con él, se le disuelve en el agua hirviendo, y se le hace sufrir muchas cristalizaciones; entonces toma la forma de pequeños cristales dendríticos, blancos que tienen el brillo de la seda, y son suaves al tacto. Evaporando el agua madre ácida y las aguas madres que provienen de las diferentes cristalizaciones, se obtiene una nueva cantidad de esta sal.

El fulminato de mercurio produce una esplosion muy violenta cuando se le calienta hasta los 186°, ó se le somete á una fuerte presion. La chispa eléctrica y las chispas de un eslabon de acero, le hacen detonar igualmente. Lo mismo sucede por el simple contacto con los ácidos sulfúrico y nítrico concentrados. Durante la esplosion se desprende gas ácido carbónico y gas azoe, y si la sal está húmeda se desenvuelve un poco de amoniaco. Howard trató de emplearle como pólvora; pero la esplosion se hace en un espacio de tiempo tan corto, que el cañon del arma se revienta tan luego como el proyectil se pone en movimiento: este fenómeno se reproduce con todas las pólvoras fulminantes.

El fulminato de mercurio tiene por fórmula $HgO, C^4 Az^2 O$, que reducimos aquí á sus elementos:

4 at. carbono. . . .	153,04	8,6
2 at. azoe. . . .	177,02	9,8
2 at, oxígeno. . .	200,00	11,1
1 at. mercurio. . .	1265,80	70,5
	1795,86	100,0

Resulta de esta fórmula, que cuando detona esta materia no se pueden formar sino dos volúmenes de ácido carbónico y dos volúmenes de azoe : deben quedar dos átomos de carbono por residuo; el mercurio suministra el vapor que se une al gas.

Así, una grama (20 granos) de fulminato dará 0,155 (3 granos) de gas carbónico ó azoe medidas á 0° y 0,76 de presion atmosférica. En el momento de la esplosion ocupan estos gases dilatados un espacio dobble lo menos. El vapor mercurial entonces es gaseoso, forma un volúmen igual exactamente, al de los gases permanentes. De suerte, que en el momento de la detonacion, produce este fulminato un efecto como la pólvora ordinaria, aun cuando suministra la mitad menos de gases permanentes.

Sirviendo de base este fulminato á las cápsulas fulminantes ó pistones es de alguna importancia tener en consideracion la revificacion del mercurio que se verifica en el momento de la esplosion. En efecto, si para un cazador aisladamente no presenta inconveniente alguno, no será lo mismo para un soldado en línea, cuyos vestidos quedarán impregnados del mercurio que proviene del piston de su compañero.

Cuando se hace hervir el fulminato de mercurio con un álcali cáustico ó con una tierra alcalina, se descompone, deja

depositar la mitad de la base y origina unas sales dobles en las cuales el álcali reemplaza al óxido de mercurio precipitado.

La sal doble con base de potasa, cuya preparacion, no siempre da buen resultado se deposita en forma de cristales amarillos que afectan la forma de las estrellas, y que detonan por la accion del calor. La sal cristalizada no vuelve á cristalizarse si se la redisuelve y el licor se hace lechoso durante e enfriamiento. Muchas veces se obtiene en lugar de la sal cristalizada un polvo amarillo que no hace esplosion.

Los fulminatos dobles con base de mercurio, han sido poco examinados; insistiremos un poco mas sobre las sales análogas con base de plata.

3263. El fulminato de mercurio, se emplea generalmente en la actualidad, para las cápsulas fulminantes, á causa de su fácil inflamacion, y sobre todo por su innaccion sobre el hierro, que se deja corroer por las demás mezclas fulminantes que hemos espuesto anteriormente.

Este fulminato seco detona fácilmente por el choque del hierro contra el hierro; no tambien por el del hierro contra el bronce; un poco menos por el del marmol con el vidrio, con el del marmol contra el marmol y el vidrio contra el vidrio. Es casi seguro por lo tanto, el determinar la esplosion á cada golpe en estos diversos casos. Con dificultad se verifica, cuando choca el hierro contra el plomo, y de ninguna manera cuando choca contra madera.

Por el frotamiento se inflama tambien, pero entonces las materias se colocan en otro órden muy distinto. Frotando madera contra madera tiene buen resultado la inflamacion, despues el marmol contra el marmol, y por último el hierro contra la madera y contra el marmol. El fulminato cristalizado, detona con mayor facilidad que el fulminato pulverizado.

Humedecido con 5 centésimas de agua, el fulminato de mercurio, pierde mucha parte de su inflamabilidad; sin embargo todavia detona por el choque del hierro contra el hierro; pero la parte chocada, es la única que arde; no produce llama ni trasmite la inflamacion á las partes vecinas.

El frotamiento de madera sobre madera produce el mismo efecto; inflamándola por un cuerpo enrojecido se estiende como la pólvora cuando contiene 15 por 100 de agua.

El fulminato que contiene 10 por 100 de agua se inflama con mayor dificultad todavia; pero sin embargo, desaparece por el choque del hierro contra el hierro aunque sin producir ruido ni llama.

Con 30 por 100 de agua solo se esperimentan unas detonaciones muy raras. Estas se producen frotando una moleta de madera sobre el marmol en que se muele el fulminato para preparar los pistones. Esta detonacion que es muy limitada no tiene resultados peligrosos ni aun para el obrero que maneja la moleta.

El fulminato de mercurio, obra como hemos dicho anteriormente, sobre todos los cuerpos vecinos en el momento de su esplosion, como un móvil animado de una velocidad estremada. Los punzones de acero fundido, con los cuales se comprime esta pólvora en el fondo de las cápsulas de cobre en algunas fábricas, estan rayados profundamente por las esplosiones, que se verifican de tiempo en tiempo, aun cuando los gases tienen una salida fácil por los costados del punzon. Una arma cualquiera se destruiria fácilmente si se empleara en ella semejante pólvora.

Hé aquí por otra parte algunos resultados de los esperimentos que han tenido por objeto el manifestar los efectos de la esplosion de este fulminato.

30 gramas (1) inflamados sobre el fondo de un barril, producen en él un agujero como el que haria una bala, lanzada por una pieza de á cuatro.

25 gramas detonando sobre una tabla que descansaba en tierra la han reducido á pedazos, y han hecho en el suelo un agujero.

25 gramas detonando debajo de un barril de fundicion, le han reducido á pedazos.

Una chimenea de acero de tres milímetros cúbicos de capacidad y cuyas paredes tenian tres milímetros (1,551 líneas) de grueso se ha quebrado por la esplosion del fulminato que contenia.

25 gramas de fulminato, detonando al aire libre han comunicado la inflamacion á otra porcion, colocada á cinco centímetros (25,85 lineas) de distancia, pero una segunda dósis depositada á 12 centímetros (62,04 líneas) no ha producido detonacion. Cuando se hace detonar un reguero de fulminato cubierto de otro de pólvora, este último es proyectado sin esperimentar la menor combustion; pero si la pólvora se inflama primero determinará bien pronto la detonacion del fulminato y desaparecerá lo restante de la pólvora sin tener el tiempo necesario para inflamarse. Todos estos efectos consisten en la rapidez de la detonacion del fulminato y suministran una especie de medida.

En cuanto á la fuerza que se desenvuelve por la esplosion del fulminato de murcurio es mucho mayor que la de la mejor pólvora. Está probado que detonando debajo de una masa cóncava de cobre, la lanza á una altura 15 ó 30 veces mayor que la pólvora ordinaria.

(1) La grama equivale á 20,04 granos.

Estos diversos esperimentos esplican lo bastante, los lamentables efectos que se han observado en las esplosiones que han destruido muchas manufacturas que se ocupaban en Francia de la preparacion de las cápsulas fulminantes ó pistones. La detonacion de algunas libras de materia basta para destruir una fábrica. Se debe por lo tanto obligar á los fabricantes, á dividir los talleres hasta el punto de aislar á cada obrero; á que tomen la misma precaucion en el almacenaje de las cápsulas que ya estan fabricadas, y que deben depositarse por pequeñas dósis en almacenes distintos y separados, por unos intérvalos convenientes; por último, á que coloquen este sistema de depósitos lejos de todo punto habitado. Otras precauciones deben tomarse todavia, para el trasporte de estas cápsulas que concluirá por ocasionar algun grave accidente, sino se verifica con el mayor cuidado.

3264. El fulminato de mercurio forma siempre la base de las cápsulas fulminantes, pero se emplea unas veces puro, otras mezclado con pólvora reducido á polvo y otras mezclado simplemente con nitro. Estas adiciones tienen por objeto el debilitar la rapidez de la esplosion y hacer de esta manera á la cápsula, á propósito para propagar la inflamacion á mayor distancia. Para esto se ponen 6 partes cuando mas de polvorin, para 10 de fulminato; pero segun lo que hemos dicho anteriormente es claro, que el fulminato puro al detonar deja por resíduo la mitad de su carbon, y que por consecuencia el nitro es el único de los elementos de la pólvora que se utiliza bien; sirve para quemar este carbon, y esto es sin duda, lo que ha conducido á varios fabricantes á mezclar su fulminato con el nitro.

Otros reprueban estas mezclas y las consideran como peligrosas porque en el momento en que se las forma se ejerce en-

tre las particulillas de los dos cuerpos un frotamiento que puede ocasionar la esplosion.

Los cebos mas comunes para las armas de fuego son los que se conocen con el nombre de cebos en cápsula ó pistones, estos contienen cerca de 16 milígramas de fulminato: se preparan con otros que se llaman cebos encerados; estas son unas píldoras que contienen cerca de 33 milígramas de fulminato incorporado con la cera.

Con 1 quilógrama de mercurio, tratado por el procedimiento ya indicado, se obtiene una quilógrama y un cuarto de fulminato que puede suministrar cerca de cuarenta mil cebos en cápsula.

A este se le deja depositar; se ponen las aguas madres separadas, se le lava dos ó tres veces por decantacion, y despues se le deja secar. Como se encuentra en parte en el estado de cristales, se le tamiza en algunas fábricas, para separar estos cristales del polvo; esta operacion debería estar proscripta, porque muchas veces es la causa de las esplosiones que destruyen las fábricas. Ya hemos visto que el fulminato detona con la mayor facilidad por el frotamiento.

En otras partes le ponen tal cual se le obtiene, y en pequeñas dósis sobre una piedra de marmol; se le humedecen con 30 por 100 de agua; le añaden el polvorin ó el nitro y lo muelen todo con una moleta de madera hasta formar una pasta que distribuyen en las cápsulas.

3265. *Fulminato de plata.* Para obtener este, se ponen en un matraz de la capacidad de medio litro (cerca de un cuartillo) 45 gramas (91,80 granos) de ácido nitrico á 38 ó 40° de Beaumé, y una pieza de plata de medio franco. Cuando la plata está disuelta se vierte el licor en 60 gramas (1202 granos) de alcohol á 85° del alcohómetro, y se eleva

la temperatura de la mezcla hasta la ebullicion. El licor se enturbia bien pronto, y empieza á depositar fulminato de plata. Al momento se aleja el matraz del fuego, y se le añaden por fracciones 60 gramas de alcohol para disminuir la ebullicion que continua por sí misma. Cuando á cesado se deja enfriar, se hecha el fulminato sobre un filtro y se le lava con el agua destilada hasta que esta no arrastre consigo ningun ácido. El fulminato de plata es entonces blanco y puro.

El filtro se coloca sobre un plato caliente al vapor del baño maria, y alcabo de algunas horas la sal se presenta seca. Su peso es igual al de la plata que se ha empleado.

El fulminato de plata no detona á 100° ni aun á 130; pero el mas ligero frotamiento entre dos cuerpos duros basta para hacerle detonar, aun cuando esté diluido en el agua, con mayor razon cuando está seco, y sobre todo en fin, cuando está seco y caliente. Es necesario por lo tanto, servirse para su preparacion de barillas de madera blanda, y de cucharas de papel. Debe evitarse el ponerlo en la mano, porque seria suficiente la detonacion de algunos decígramas, para causar su pérdida. Por último, debe evitarse conservarle y no debe prepararse mas que el que hay ánimo de emplear inmediatamente.

Se le obtiene tambien por el medio siguiente indicado por Brugnatelli. Se ponen 50 granos de nitrato de plata fundido y reducido á polvo fino, en un vaso de vidrio espacioso, con media onza de alcohol tibio. En seguida se le añade media onza de ácido nítrico humeante que se pone de una sola vez. La masa entra en ebullicion y así que el polvo negro, que se encuentra en el fondo del vaso adquiere el color blanco se añade agua fria, que detiene repentinamente toda la reaccion; la operacion entera se hace en algunos minutos.

El fulminato de plata, se presenta en polvo cristalino; no enrojece la tintura del tornasol; espuesto á la accion del aire y á la de la luz, se altera lentamente; pero con el tiempo adquiere un color rojo y aun negro. Se disuelve en 36 partes de agua hirviendo y cristaliza por el enfriamiento del licor en pequeñas agujas blancas. Posee un sabor metálico muy fuerte; es muy venenoso, y determina en una dosis muy pequeña unas convulsiones mortales; alguuos han propuesto servirse de él para en venenar los ratones.

Esta sal detona casi con tanta violencia como el amoniuro de plata, y con mayor fuerza todavia que el mercurio y el oro fulminantes. Una cuarta parte de grano de fulminato de plata puesta sobre carbones encendidos produce una detonacion tan fuerte como un tiro de pistola.

Hace esplosion por la chispa eléctrica, por el frotamiento de un cuerpo arrugado y por la presion ó el choque de un cuerpo duro. Cuando se le pega con un martillo ó se le toca con un tubo humedecido por el ácido sulfúrico concentrado, detona violentamente. Cuando está caliente ó bien cuando ha estado espuesto á la accion del sol, detona por el mas ligero contacto.

Una pequeña porcion de esta sal colocada sobre una carta de juego detona fuertemente cuando se calienta esta á la llama de una bugía.

Todo el mundo conoce los petardos de fulminato que han venido á ser en la actualidad un juego de niños. Su preparacion es muy fácil. Por medio de una disolucion de goma ó de cola se fija sobre el estremo de dos tiras de papel fuerte una pequeña cantidad de vidrio reducida á polvo grosero, en el espacio de cerca de un cuarto de pulgada. Se esparce un poco de plata fulminante sobre las tiras tanto encima del polvo

de vidrio, como sobre la parte humedecida por la goma. Cuando se han secado, se toman dos, se colocan una sobre otra por las puntas y se rodean las partes de adentro de manera que esten muy aproximadas sin tocarse. El estremo de cada tira se envuelve con una cubierta delgada, que le comprime sin impedirle resbalar sobre la otra tira. Tirando en seguida de estas dos tiras en sentidos opuestos el polvo fulminante detona por la friccion que esperimenta.

Tambien se hacen unas bolillas en las cuales se pone el vidrio en polvo con un poco de plata fulminante. Cuando se tiran estas bolillas ó con mucha fuerza sobre el suelo, ó se las comprime con el pié, hacen inmediatamente una esplosion. Este juego no está falto de peligro, y el trasporte de estos juguetes ofrece algunas esplosiones que hacen forzoso el no reunirlos en una cantidad demasiado grande.

En toda investigacion relativa al fulminato de plata, es necesario no perder de vista que si este cuerpo no detona jamás cuando se halla espuesto á 100 ó 130°, basta esponerle al mas lígero choque entre dos cuerpos duros, aun cuando sea debajo del agua, para esponerse á que fulmine. Sin embargo, se le puede moler en una cápsula de porcelana con un tapon de corcho redondo ó con el dedo despues de haberle mezclado con 40 veces su peso de óxido de cobre. Esta mezcla no detona ya cuando se la calienta; se puede por lo tanto proceder al análisis del fulminato de plata, como si se tratara de una materia orgánica cualquiera. De esta manera, se reconoce facilmente la cantidad de carbono y de azoe que existen en esta sal.

Para evaluar la cantidad de plata basta tratar esta sal por el ácido hidroclórico; toda la plata queda convertida en cloruro.

Para reconocer la naturaleza de los productos que se forman cuando se descompone el fulminato de plata por el calor, será necesario hallar el medio de descomponerle sin que produzca esplosion. Se sabe que mezclando las pólvoras fulminantes, con los polvos inertes, pierden en general sus propiedades esplosivas. El vidrio en polvo fino, se ha probado sin éxito; en el momento de mezclarle se determina simpre la esplosion. El cloruro de potasio produce mejor resultados; la mezcla no detona, mas por el calor se forma cloruro de plata y se complica la reaccion. El sulfato de potasa, no ofrece ninguno de estos inconvenientes. Con su auxilio y destilando las mezclas de que hace parte se reconoce que el fulminato de plata deja desprender ácido carbónico y azoe pasando él al estado de subcianuro.

La fórmula siguiente espresa esta reaccion.

$$C^4\,Az^2\,O^2\,Ag = C^2\,O^2 + Az + C^2\,Az\,Ag.$$

El fulminato de plata contiene:

4 at. carbono. . . .	153,04	8,1
2 at. azoe. . . .	177,02	9,4
2 at. oxígeno . . .	200,00	10,7
1 at. plata. . . .	1350,00	71,8
	1880,06	100,0

Bifulminato de plata. A este se le obtiene descomponiendo la sal precedente por la potasa, la sosa, la cal ó la barita. Se deposita óxido de plata y se forma una sal doble con base alcalina. Filtrando el licor y mezclándole con el ácido nítrico, este se apodera de la base alcalina y la sal ácida con

base de plata se precipita bajo la forma de un polvo blanco, poco soluble en el agua fria, pero que se disuelve facilmente en el agua hirviendo que cristaliza por el enfriamiento. Cuando se calienta esta sal ácida detona con violencia,

Fulminato de potasa y de plata. Esta sal se prepara descomponiendo el fulminato de plata por la potasa cáustica. El licor filtrado posee un color moreno que desaparece cuando se le hace hervir. En este caso se deposita óxido de plata desde los primeros instantes de la accion de la potasa, pero no todo el que queda libre. Una porcion considerable, se deposita tambien durante la evaporacion. Este resultado se obtiene mejor descomponiendo el fulminato de plata, por el cloruro de potasio que precipita la mitad de laplata y que forma la sal doble soluble é indescomponible, de que aqui se trata, por un esceso de cloruro de potasio. Esta sal cristaliza en láminas blancas y brillantes. Tiene un sabor metálico, no ofrece ninguna reaccion alcalina y se disuelve en ocho partes de agua hirviendo: su detonacion se verifica lo mismo por la percusion que por el calor : No se precipita por los cloruros.

Fulminato de sosa y de plata. Este se prepara como el precedente, es mas soluble y cristaliza, en pequeñas lentejuelas dotadas de brillo metálico y de un color pardo rojizo.

Fulminato de amoniaco y de plata. Se obtiene un compuesto neutro saturando por el amoniaco el bifulminato de plata y dejando cristalizar el licor esta sal detona con mucha fuerza.

Disolviendo esta sal neutra en el amoniaco por medio del calor se obtiene por el enfriamiento del licor una sal báxica en cristales blancos, brillantes y granujientos que tienen un sabor metálico. Apenas se pueden tocar estos cristales, aun debajo del líquido, sin que verifiquen una esplosion; pero en

tanto que el licor contiene un esceso de amoniaco no se propaga la detonacion de un grano al otro. Esta combinacion presenta los mayores peligros en su preparacion y manejo, porque detona mas facilmente, y con una fuerza tres veces mayor que una dóxis igual de fulminato de plata neutro.

Fulminato de barita y de plata. Este cristaliza en granos de un blanco sucio; se disuelve con dificultad en el agua y detona con fuerza.

Fulminato de estronciana y de plata. Este se representa en pequeños granos cristalinos, amarillentos y pesados que se disuelven facilmente en el agua fria.

Fulminato de magnesia y de plata. Se conocen dos compuestos de este género; uno se presenta bajo la forma de un polvo rosado, insoluble, que no verifica esplosion y solo decrepita cuando se pone en contacto con el fuego; el otro se deposita en cristales capilares blancos que detonan fuertemente.

Ademas de estas sales dobles, se pueden obtener todavia unos fulminatos simples, precipitando el mercurio ó la plata por unos metales mas oxidables que ellos. Se han estudiado los siguientes.

Fulminato de hierro. A este se le prepara haciendo hervir el fulminato de plata ó de mercurio con agua y limaduras de hierro. Por esta mezcla se forma una disolucion rojiza, que dá por la evaporacion unos cristales de fulminato de hierro.

Fulminato de zinc. Esta sal se forma haciendo hervir el fulminato de plata ó de mercurio con el zinc y el agua. Se obtiene una disolucion amarilla, de la cual se precipita durante la evaporacion un polvo amarillo que hace esplosion, pero con menos fuerza que el fulminato de mercurio.

Fulminato de cobre. Este se prepara por el mismo método que los precedentes. El cobre debe estar muy dividido y un poco en esceso. Se filtra el licor y se le evapora por medio de un calor suave. La sal cristaliza entonces en hermosas agujas verdes. Algunas veces se le obtiene bajo la forma de polvo verde. Calentándole detona, pero con menos fuerza que el de plata, y produciendo una llama verde. Se disuelve con mucha dificultad en el agua. Cuando se mezcla sulfato de cobre con el fulminato doble de sosa y de plata, se forma un precipitado verde que es un fulminato doble de sosa y de cobre. Esta sal no hace esplosion.

3266. Se advierte que la historia de los fulminatos simples deja mucho que desear.

Lo mismo puede decirse con respecto al estudio de los productos que resultan de la accion de los ácidos sobre los fulminatos. Recordaremos aquí las observaciones de los señores Gay-Lussac y Liebig sobre este punto.

Vertiendo poco á poco ácido hidroclórico sobre el fulminato de plata diluido en agua, se desprende mucho ácido hidrociánico; pero no se perciben los productos, ni amoniaco ni ácido carbónico. Empleando proporciones exactas y filtrando el licor, retiene un ácido que contiene cloro, carbono y azoe. Su sabor es picante; enrojece los colores, no obra sobre las sales de plata. Saturado por una base, colora en rojo subido á las disoluciones de las persales de hierro. Espuesto al aire ó calentándole, origina amoniaco que se une al ácido sin alterar. Combinado con la potasa y evaporándole hasta sequedad, produce amoniaco, carbonato de potasa y cloruro de potasio.

El ácido hidroiódico se conduce de la misma manera; se desprende tambien ácido hidrociánico, y se forma un nuevo

ácido que contiene iodo, y que precipita inmediatamente á las sales de hierro en rojo subido.

Cuando se dirije una corriente de hidrógeno sulfurado al través del agua que retiene en suspension fulminato de plata, se forma sulfuro de plata, y el licor retiene un ácido nuevo que contiene azufre, y que en todo caso reemplaza átomo por átomo al oxígeno del ácido fulmínico. Su sabor es algo dulce; enrojece inmediatamente las sales de hierro peroxidadas ; no se altera por la concentracion aun cuando esta se verifique por el calor. Forma con la potasa una sal neutra que se puede evaporar hasta sequedad sin alterarla.

El ácido hidroflórico no obra sobre el fulminato de plata. El ácido oxálico descompone al fulminato de cobre y al de plata, y en esta reaccion se forma ácido hidrociánico y amoniaco: el ácido sulfúrico produce tambien unos resultados semejantes.

Esta sencilla esposicion basta para demostrar que puede muy bien esperarse del estudio profundo de estos ácidos un conocimiento del arreglo molecular del ácido fulmínico , que en la actualidad no tenemos realmente.

CAPITULO XI.

Hidrogeno cuadricarbonado, ó carburo de hidrogeno.

3267. Hacemos aquí mencion de este cuerpo, cuya descripcion hemos hecho ya (161), y cuya historia no se ha enriquecido con ningun hecho nuevo, por refrescar solamente la memoria; pero como es isomérico con la metilena y con el hidrógeno carbonado , y como estos tres cuerpos forman la curiosa série siguiente :

1 at. metilena.	= $C^4 H^4$	ó bien	4 vol.
1 at. hidrógeno bicarbonado.	= $C^8 H^8$		idem.
1 at. hidróg. cuadricarbonado.	= $C^{16} H^{16}$		idem.

Como por otra parte goza de unas propiedades análogas á las de los precedentes, me ha parecido útil llamar mas particularmente la atencion de los químicos sobre el estudio de las propiedades nuevas que se sospechan en él.

Es muy verosímil que este cuerpo produzca, ademas del cloruro y del sulfato ácido que M. Faraday ha formado ya, unas combinaciones etéreas, bien sea con los hidrácidos, bien con los óxidos.

Estas se obtendrán fácilmente operando sobre el sulfato ácido, y haciéndole obrar sobre las sales convenientes. Este mismo cuerpo producirá unas sales análogas á los sulfovinatos y sus derivados. Por último, por la accion del agua ó de las bases hidratadas en esceso, será muy posible producir, por medio de los éteres formados de esta manera, unos hidratos de carburo de hidrógeno, de cuyo cuerpo se trata.

Si, como imagino, se realiza esta série, se puede esperar que la comparacion de las combinaciones análogas de estos tres carburos de hidrógeno isoméricos, esparcirá algunas nuevas luces sobre las cuestiones mas delicadas de la química molecular.

CAPITULO XII.

Bicarburo de hidrogeno, *y sus combinaciones.*

Mitscherlich, *An. de quim. y de fis.*, tom. LVI, página 318.

E. Peligot, *An. de quim. y de fis.*, tom. LV, pag. 59.

3268. A este cuerpo le obtuvo por primera vez M. Faraday, que aisló á otros muchos carburos de hidrógeno que provenian de la descomposicion por el calor de los aceites grasos, tal cual se practica en la fafricacion del gas del alumbrado. La preparacion y las propiedades físicas y químicas de estos carburos se han manifestado ya (494): no volveré, por lo tanto, á tratar de ellas; estudiaré solamente en este lugar las combinaciones que el bicarburo de hidrógeno es susceptible de formar con diversos cuerpos, á la manera del hidrógeno bicarbonado y de la metilena.

El bicarburo de hidrógeno á que Mitscherlich ha dado el nombre de bencina, no se combina con el ácido sulfúrico concentrado ordinario; pero cuando se le pone en contacto con el ácido sulfúrico anhidro, forma por el contrario una combinacion con la mitad del ácido. Este obra sobre el bicarburo, produce agua que se une á la otra mitad del ácido, la cual, una vez hidratada, queda libre y sin accion sobre una cantidad mayor de bicarburo añadido. En esta reaccion se producen, segun M. Mitscherlich, tres compuestos diferentes. Entre ellos hay dos cuya naturaleza no conocemos todavía; el otro ha sido estudiado por M. Mitscherlich bajo el nombre de ácido benzo-sulfúrico.

Para obtener este ácido puro se pone ácido sulfúrico humeante en un frasco, y agitando continuamente el vaso, se le añade el bicarburo de hidrógeno, mientras que el ácido manifieste admitirlo. Durante esta operacion se deja de tiempo en tiempo enfriar el frasco, que se calienta por efecto de la combinacion. Al ácido se le añade agua y se le filtra, porque por el agua se separa una pequeña cantidad de materia insoluble, cuyas propiedades no se conocen todavía. El ácido filtrado se satura con el carbonato de barita, y lo que produce al benzo-sulfato de barita que se filtra de nuevo. Como no se obtendrá este cuerpo sino en capas cristalinas, se precipita la disolucion muy exactamente con el sulfato de cobre; se separa el sulfato de barita que se deposita, y se le evapora hasta el principio de la cristalizacion: el benzo-sulfato de cobre se obtiene en hermosos cristales.

Se pueden producir y hacer cristalizar del mismo modo á los benzoatos de zinc, de hierro, de plata, de potasa, de sosa, de amoniaco y á otros muchos.

Para aislar el ácido se descompone la sal de cobre disuelta en el agua por el hidrógeno sulfurado. Se filtra y evapora el licor hasta la consistencia de jarabe, y produce al ácido benzo-sulfúrico en el estado cristalino; este ácido no resiste á una temperatura algo elevada.

La composicion de este ácido ha sido determinada por medio del análisis del benzo-sulfato de cobre desecado á 180°. Este ácido está representado, para las sales anhidras, por la fórmula:

$$C^{24} H^{10} S^{2} O^{5}.$$

De este análisis resulta que en la reaccion que le origina,

dos átomos de hidrógeno que pertenecen al bicarburo de hidrógeno, se combinan con un átomo de oxígeno que proviene del ácido sulfúrico para formar agua que se separa de la combinacion. El contacto de un ácido anhidro con el bicarburo de hidrógeno, ha determinado la produccion de un cuerpo que parece ser de la familia del oxámido; porque el bicarburo y el amoniaco pierden en estas reacciones cierta cantidad de hidrógeno, al mismo tiempo que el ácido sulfúrico y el ácido oxálico pierden la cantidad de oxígeno necesaria para formar agua con él.

Sin embargo, es necerario establecer aquí una distincion importante, porque en el oxámido ó en el benzámido las cantidades de ácido y de base que reaccionan son tales, que poniendo un átomo de agua á la combinacion formada, se producen las sales neutras. Así, estos cuerpos no se pueden combinar con las bases.

En el cuerpo que acabo de describir bajo el nombre de ácido benzo-sulfúrico, la adicion del agua, suponiendo que no puede operar la descomposicion de esta sustancia, producirá una sal ácida; de manera que se reproducirá un átomo de bicarburo por dos átomos de ácido sulfúrico. Esta circunstancia esplica los caractéres ácidos de este cuerpo y de la propiedad que goza al combinarse con las bases. La analogía de composicion conducirá á colocar el ácido aspástico y el succinámido en esta última clase de ámidos, al lado del ácido benzo-sulfúrico.

Benzo-sulfatos. El benzo-sulfato de cobre es el único que se ha estudiado en particular: cristaliza en cristales voluminosos. Contiene cuando está hidratado:

C^{24}.	38,58
H^{10}.	2,62
S^{2}.	16,93
O^{5}.	21,03
CO.	20,84

Cloruro de bicarburo de hidrogeno.

3269. Cuando se vierte una pequeña cantidad de bicarburo de hidrógeno en un frasco de cloro gaseoso, seco ó húmedo, estando el frasco colocado en la oscuridad, no se produce ningun fenómeno aparente; pero si se espone el frasco á los rayos solares, se ven aparecer al momento espesos vapores blancos, y se produce mucho calor; en algunos minutos desaparece todo el cloro, y la reaccion se halla terminada. El frasco se encuentra bien pronto guarnecido de cristales trasparentes, friables y de una blancura perfecta, si el cloro no se encuentra en esceso. Por medio del agua, que no los disuelve, es muy fácil separarlos.

Si el cloro se emplea en esceso, se producen tambien estos cristales; pero estan impregnados de otra materia medio sólida, filamentosa y de un color de naranja, que probablemente es mas rica en cloro que la que acabo de describir; en esta reaccion se forma, por otra parte, mucho ácido hidroclórico.

El cloruro cristalizado, que es el único de que se ha hecho estudio, es insoluble en el agua y soluble en el alcohol, sobre todo en caliente; mas soluble en el eter sulfúrico, que le reproduce por la evaporacion espontánea en forma de láminas brillantes. Es fusible, y una vez fundido se solidifica há-

cia los 50°. Entra en ebullicion hácia los 150, y se destila sin dejar resíduo, á pesar de que el olor que produce en esta circustancia parece indicar una ligera alteracion.

Su composicion, segun M. Peligot, está representada por la fórmula:

C^6.	229,56	25,16
H_3.	18,76	2,06
$Ch.^3$	663,96	72,78
	912,28	100,00

Es decir, por una combinacion de cloro y de bicarburo de hidrógeno.

CAPITULO XIII.

NAFTALINA *y sus combinaciones.* PARANAFTALINA.

Hemos reunido en este capítulo dos productos pirogenados dotados de una misma composicion, como lo espresa el nombre. El primero y mas interesante ha sido ya el objeto de numerosos esperimentos, que distan mucho, sin embargo, de haber determinado bien su historia: el segundo ha sido mucho menos estudiado.

NAFTALINA.

GAUDEN, *Thoms. an.*, tom. V, pag. 74.
KIDD, *Filosof. transac.*, 1821.
URE, *Filosof. transac.*, 1822.

Chamberlain, *An. filosof.*, tom. VI, pag. 135.
Faraday, *An. de quim. y de fis.*, tom. XXXIV, pag. 164.
Laurenc, *An. de quim. y de fis.*, tom. XLIX, pag. 214; tom. LII, pag. 75, y *Observaciones inéditas.*
Hoppmann, *An. de quim. y de fis.*, tom. XLIX, pag. 36.
Vohler y Liebig, *An. de quim. y de fis.*, tom. XLIX, pag. 27.
J. Dumas, *An. de quim. y de fis.* tom. L, pag. 182.
Reichembach, *An. de quim. y de fis.* tom. XLIX, pag. 36.

3270. La naftalina ha sido ya estudiada como carburo de hidrógeno distinto. Nos limitaremos, pues, á completar aquí la esposicion de sus caractéres, sin volver sobre los que ya se han referido.

La naftalina se funde á 79°, y hierve á 212. La densidad de su vapor es igual á 4,528 por el esperimento; el cálculo dá 4,488. Cada volúmen de vapor contiene 10 volúmenes de carbono y 4 de hidrógeno.

Como la naftalina juega un papel análogo al del bicarburo de hidrógeno ó al del hidrógeno bicarbonado, se deben tomar cuatro volúmenes de este cuerpo para obtener su equivalente químico. De esta manera se obtienen para su composicion:

40 at. carbono. . .	1530,40	ó bien	93,9
16 at. hidrógeno. . .	100,00		6,1
1 at. naftalina. . .	1630,40		100,0

El origen de la naftalina ha sido el objeto de algunos esperimentos.

M. Reichenbach destiló la ulla á un calor suave, y no pudo estraer ninguna porcion de naftalina de los productos obtenidos. La brea de la madera y la de la destilacion de las materias animales, tampoco le suministraron á este cuerpo, y por el contrario calentando todos estos cuerpos hasta el grado rojo, ofrecen á la naftalina. Este químico imagina que el alcohol la suministra cuando se la descompone al fuego, y que en general las materias orgánicas calientes hasta el grado rojo la originan: tambien se la ha encontrado en el negro de humo.

M. Laurent por su parte se ha ocupado en simplificar la preparacion de la naftalina; ha observado que la brea de la ulla un poco vieja la produce inmediatamente por una simple destilacion. Para ejecutar esta, se hace hervir la brea al aire libre hasta que se encuentre privada de agua; despues se la destila en una retorta provista de una alargadera de cobre y de un recipiente de vidrio.

El primer producto es un aceite amarillento que se ennegrece al aire, y que deja depositar mucha naftalina cuando se la enfria á 10 ó 12° bajo 0°.

El segundo, mas rico en naftalina, se solidifica por sí mismo.

El tercero es biscoso, anaranjado y muy cargado de paranaftalina.

El último contiene ademas una materia poco conocida, de un color de rejalgar y fusible, que ha sido ya observada por los Sres. Colin y Robiquet en la destilacion del succino.

El aceite obtenido desde luego, es el que suministra la naftalina. Es necesario redestilarla suavemente, y recoger aparte los últimos productos, que despues de frios suministran grandes cantidades de esta sustancia. Para purificarla

basta hacerla cristalizar dos veces en el alcohol, teniendo cuidado de esprimir cada vez los cristales en un lienzo.

M. Laurent advierte ademas que sometiendo durante algun tiempo á la accion del cloro el aceite que contiene á la naftalina, suministra mucha mayor cantidad que antes de esta sustancia; el cloro destruye ó modifica, sin duda, uno de los aceites que la tienen en disolucion.

Accion del bromo sobre la naftalina.

3271. Cuando se vierten algunas gotas de bromo sobre la naftalina, se manifiesta inmediatamente una reaccion muy viva, produccion de calor, desprendimiento de ácido hidrobrómico, y formacion de un producto oleaginoso que contiene, segun M. Laurent, cerca de :

		Esperimento.
40 at. carbono.	49,6	50,9
13 at. hidrógeno. . .	2,6	2,9
3 at. bromo.	47,8	46,2
	100,0	100,0

Este aceite es, á no dudarlo, una mezcla ó tal vez un compuesto de dos cuerpos, y deberia tener por fórmula $C^{40} H^{14} Bz^{2} + C^{40} H^{12} Bz^{4}$. A la primera de estas combinaciones no se la ha podido obtener aislada; á la segunda se la obtiene fácilmente pura y cristalizada por diversos medios, y en particular destilándola del aceite de que se trata. El resultado de esta destilacion es ácido hidrobrómico, un aceite bromado, carbon, y al terminar la operacion los cristales del compuesto de que acabamos de hablar.

Estos cristales se forman mejor todavía cuando se pone poco á poco un esceso de bromo sobre la naftalina. Entonces se produce una efervescencia debida al desprendimiento de ácido hidrobrómico. La materia convertida en líquido desde luego, se solidifica en seguida. Disolviendo este producto en el alcohol y sometiéndole á la destilacion, se le obtiene en agujas prismáticas exagonales. Purificado de este modo es blanco, inodoro, insoluble en el agua; se volatiliza sin descomposicion, es fusible á los 59° y forma una masa fibrosa por su solidificacion.

Este compuesto es muy soluble en el alcohol y en el eter. Calentándole sobre una hoja de platino arde con una llama fuliginosa, pero se apaga cuando se le retira del fuego. El ácido nítrico no le ataca en frio, pero le altera por la ebullicion. Calentándole ligeramente con el potasio, este le descompone poco á poco, forma bromuro de potasio y probablemente algun nuevo carburo de hidrógeno. La accion del potasio, ayudada por un calor repentino, se hace destructiva, porque la temperatura se eleva hasta el grado rojo; en esta reaccion se produce un depósito de carbon.

El azufre se disuelve en este cuerpo con el auxilio de un calor débil; por medio de una temperatura mas elevada le descompone.

Este compuesto contiene:

40 at. carbono. . .	42,9
12 at. hidrógeno. . .	2,1
4 at. bromo. . . .	55,0
	100,0

El cloro en frio no tiene accion sobre este cuerpo; pero en caliente le separa cuatro átomos de bromo y cuatro átomos de hidrógeno, para formar una combinacion cristalizada $C^{40} H^{8} Ch^{8}$, de la cual hablaremos mas adelante.

Parece, pues, que el bromo puede originar dos compuestos lo menos con la naftalina, y los dos se producen, segun las reglas indicadas en la teoría de las sustituciones. En efecto, se obtiene:

$$C^{40} H^{16} + Bz_{8} = C^{40} H^{12} Bz^{4} + H^{4} Bz^{4}.$$
$$C^{40} H^{16} + Bz^{6} = C^{40} H^{18} Bz_{3} + H_{3} Bz_{3}.$$

Ahora observaremos por la accion del cloro sobre la naftalina, que estudiando profundamente los compuestos bromados podrian conducir á unos resultados mas complicados.

Accion del cloro sobre la naflalina.

3272. *Cloro naftaloso.* Cuando se somete la naftalina á la accion del cloro, se liquida, se calienta y deja desprender gas hidroclórico. Inmediatamente la materia se solidifica y la accion se detiene; para establecerla es necesario calentar el producto, prolongar en el licor el tubo que conduce al cloro, y continuar de esta manera hasta que haya cesado todo desprendimiento de ácido hidroclórico.

Segun M. Laurent, se obtiene por último un producto que se solidifica en masa cristalina por el enfriamiento. A este producto se le purifica haciéndole cristalizar muchas veces en el alcohol ó en el eter. Por este medio se le obtiene en largas agujas indeterminables cuando la cristalizacion es rápi-

da. Si es muy lenta afecta la forma de prismas oblícuos con base romboidal.

El cloro naftaloso es blanco, sin olor, insípido y friable. Se funde á los 126°. Calentándole á mayor temperatura, se destila sin alteracion; sus vapores se condensan en agujas finas: calentándole sobre una tira de papel, arde con una llama verde y fuliginosa.

Los ácidos nítrico, hidroclórico y sulfúrico no le atacan. Se le puede fundir y aun volatilizar con el hidrato de potasa sin que sufra alteracion.

La cal le descompone al grado rojo sombra; forma cloruro de calcio y un depósito de carbon. El potasio le descompone tambien con produccion de luz y depósito de carbon.

Este compuesto contiene:

40 at. carbono. . . .	45,6
8 at. hidrógeno. . .	1,5
8 at. cloro.	52,9
	100,0

Este cuerpo se forma en virtud de la reaccion siguiente:

$$C^{40} H^{16} + Ch^{16} = C^{40} H^{8} Ch^{8} + Ch^{8} H^{8},$$

donde se encuentra una nueva aplicacion de la teoría de las sustituciones.

Cloronaftaleso. Cuando se trata la naftalina por el cloro, que despues de haberse liquificado la materia se solidifica, se obtiene un producto que puede suministrar al cloronaftaleso, por la simple accion de la potasa.

Este producto se pone en una retorta con una disolucion muy concentrada de potasa en el alcohol, calentándole á un fuego suave y volviendo á destilar muchas veces el alcohol que pasa al recipiente. Vertiendo un poco de agua sobre el resíduo, se apodera del esceso de potasa y del cloruro de potasio; entonces se deposita un aceite que es necesario tratar de nuevo, de la misma manera, por una disolucion alcohólica de potasa. Por último, se le precipita por el agua y se le decanta. Al cabo de algunas horas se trasforma en una masa blanca de aspecto nacarado, que es fusible, volátil y cristalizable por sublimacion; este es el cloronaftaleso. Cuando se teme que no esté puro se le hace cristalizar en el alcohol ó en el eter, esponiendo las disoluciones á un frio de algunos grados bajo 0°.

Cuando está puro se funde á 28 ó 30°, pero puede permanecer mucho tiempo líquido á una temperatura mas baja. Este cuerpo es inodoro, soluble en el alcohol y en el eter, é insoluble en el agua. Los ácidos, el potasio y los álcalis obran sobre él como sobre el precedente. Parece formado de:

40 at. carbono.	61,4
12 at. hidrógeno.	3,0
4 at. cloro.	35,6
	100,0

Resulta, pues, de la reaccion siguiente:

$$C^{40} H^{16} + Ch^{8} = C^{40} H^{12} Ch^{4} + H^{8} Ch^{8},$$

que conviene con la teoría de las sustituciones.

Se puede obtener una sustancia semejante ó isomérica con la precedente por medio del mismo producto, es decir, del cuerpo que se solidifica cuando se trata la naftalina por el cloro. Pero en vez de someterle á la accion de la potasa, se le descompone por una destilacion moderada y lenta: entonces se desprende ácido hidroclórico; queda un poco de carbon, y se obtiene en el recipiente al nuevo producto mezclado con un aceite. Una parte de la sustancia sometida á la destilacion se volatiliza sin alterarse, y por esto es necesario someter la mezcla á nueva destilacion. Esprimiendo el producto final entre dos papeles, y haciéndole cristalizar por medio del alcohol, se llega á obtener una materia pura que cristaliza en agujas de base romboidal. Esta sustancia se asemeja, por otra parte, al cloronaftaleso, cuya composicion posee; pero no entra en fusion sino á los 44° centígrado, cuya circunstancia basta para separarlas, estando seguros de que este último producto está bien puro.

Percloronaftaleso. Si se trata el compuesto pirogenado que precede por una corriente de cloro seco á la temperatura ordinaria, se combina este gas con él sin desprender ácido hidroclórico, y forma de esta manera una combinacion sólida, que se la purga de algunas señales de aceite que contiene lavándola con un poco de eter frio. Disolviendo en el eter el resíduo que queda despues de lavarla, cristaliza en pequeños prismas muy limpios y brillantes, que pertenecen al sistema romboidal oblícuo.

El percloro naftaleso es incoloro, insoluble en el agua, poco soluble en el alcohol y un poco mas en el eter; funde á 141°; se trasforma en masa laminosa por el enfriamiento. Se le puede destilar sin hacerle esperimentar alteraciones; se conduce con los reactivos como el cloronaftaleso, y contiene:

40 at. carbono.	. . . .	25,4
12 at. hidrógeno.	. . . .	1,2
20 at. cloro.	. . . .	73,4
		100,0

Este es como se advierte un compuesto formado de cloronaftaleso y de 16 átomos de cloro.

3273. *Cloruro de naftalina.* Bajo este nombre distinguiremos el producto sólido que se forma cuando se trata á la naftalina por el cloro, sin el intermedio del calor. Desde luego se le obtiene impuro y acompañado de naftalina ó de un aceite que se disuelve fácilmente por el eter frio. El cloruro sólido queda en polvo blanco, cristalino, pero disolviéndole en el eter se le puede convertir en cristales romboidales laminosos: este cuerpo posee un olor fuerte.

El cloruro de naftalina se funde á la temperatura de cerca de 160° aproximadamente; no se le puede destilar sin que sufra alteracion, pero se volatiliza en un tubo abierto sin descomponerse. Es insoluble en el agua, poco soluble en el alcohol, pero mas soluble en el eter. El ácido sulfúrico y el ácido nítrico hirviendo le descomponen ; la potasa le separa; el ácido hidroclórico y el potasio le destruyen.

Este compuesto contiene :

40 at. carbono.	. . . .	45.0
16 at. hidrógeno.	. . . .	2,9
8 at. cloro.	. . . .	52,1
		100,0

Como este cloruro hidratado por la potasa ó sometido á la destilacion se convierte en $C^{40} H^{12} Ch_4$, perdiendo $H^4 Ch^4$, es claro que se le puede considerar como una combinacion de ácido hidroclórico y de naftaleso. Se pueden, por lo tanto, adoptar las dos fórmulas siguientes:

$$C^{40} H^{16} Ch^8 = C^{40} H^{12} Ch_4 + H^4 Ch^4.$$

La última de estas fórmulas conviene mejor con la reunion de los fenómenos; tiene, sobre todo, la ventaja de esplicar de una manera muy sencilla la composicion de un producto líquido que se forma siempre cuando el cloro empieza á reaccionar sobre la naftalina. Este producto es muy dificil de despojar del precedente ó de la naftalina que ha quedado sin atacar. Sin embargo, disolviéndole en el eter se separa la mayor parte del cloruro sólido; manteniéndole despues á 60° durante algunas horas, pierde su naftalina en parte. Por último, disolviéndole en el alcohol y dejándole depositar, se observa que el cloruro sólido tiende á precipitarse el primero, el cloruro oleoso el segundo, y la naftalina la última. Basta conducir bien este tratamiento y reiterarle de un modo conveniente, para obtener los resultados que se desean.

Este cloruro oleoso purificado de esta manera contiene:

40 at. carbono.	60,9
16 at. hidrógeno. . . .	3,9
4 at. cloro.	35,2
	100,0

Cuya fórmula se representa igualmente bien por $C^{40} H^{14} Ch^2 + H^2 Ch^2$; de tal manera que tratando este compuesto

por la potasa se obtendria probablemente la combinacion $C^{40} H^{14} Ch^{2}$.

Se observa, por último, que queda alguna duda sobre el análisis de estos dos últimos cuerpos, indicando la fórmula un poco mas de hidrógeno que el que se obtiene por el análisis. El trabajo inédito de M. Laurent, de quien hemos tomado todos estos hechos, demuestra en la naftalina la facultad de producir tambien numerosos compuestos, y por lo tanto estimula á examinar á fondo la accion del cloro sobre otros carburos de hidrógeno.

Acido sulfonaftalico.

Faraday, *An. de quím. y de fís.*, tom. XXXIV, pag. 164.
Vohler y Liebig, *An. de quim. y de fís.* tom. XLIX, página 27.

3274. Este ácido ha sido descubierto por M. Faraday; para obtenerle se ponen en un matraz partes iguales de naftalina y de ácido sulfúrico; se calienta la mezcla suavemente hasta que la masa queda líquida, y se agita el todo durante media hora. Despues del enfriamiento se trata la masa por el agua, que se apodera del ácido sulfonaftálico; se filtra la disolucion, y se la neutraliza por el carbonato de barita. Por este medio se obtiene una sal de barita muy soluble y un precipitado de sulfato de barita, acompañado de otra sal de barita menos soluble. Filtrando el licor y lavando el resíduo con el agua hirviendo, se llega á disolver esta última sal.

Para obtener el ácido que entra en la composicion de la sal de barita soluble en frio, se mezcla la disolucion con la cantidad de ácido sulfúrico estrictamente necesaria para pre-

cipitar la barita; se evapora en seguida el licor filtrado en el bacío, colocándole sobre un vaso que contenga ácido sulfúrico.

El ácido sulfonaftálico forma una masa incolora, cristalina, dura y quebradiza, sin olor, de un sabor ácido, amargo, y que deja un gusto metálico. Este cuerpo entra en fusion á una temperatura inferior á 100°, y cristaliza por el enfriamiento. Calentándole á una temperatura mas elevada en un vaso destilatorio, adquiere un color rojo y produce agua y ácido sulfúrico. Si se eleva mas la temperatura, el ácido empieza á tomar un color moreno y produce un poco de naftalina sin alterar; en seguida se colora en negro, desprende un poco de ácido sulfuroso y de naftalina; pero el resíduo carbonoso, aun calentándole hasta el grado rojo naciente, contiene todavía ácido sulfonaftálico que se puede estraer por medio del agua.

Calentándole al contacto del aire cristaliza el ácido, se inflama y arde con una llama fuliginosa. Es muy delicuescente, y se disuelve en todas proporciones con el agua. Tambien se disuelve en el alcohol, en el aceite de trementina y en el de olivas.

3275. Sulfonaftalatos. Todas estas sales son solubles en el agua, y la mayor parte en el alcohol. Tienen un sabor amargo casi metálico, se inflaman fácilmente y producen llama. Espuestas á la accion del calor pierden su agua de cristalizacion, despues la naftalina, y por último el gas sulfuroso y el gas carbónico, quedando solo en la retorta una masa compuesta de carbon y de un sulfato ó de un sulfuro segun la naturaleza de la base y la temperatura á que se haya verificado la descomposicion de la sal.

Se pueden preparar estas sales sirviéndose del ácido im-

puro; para esto basta saturar el ácido por la base, evaporar hasta sequedad y tratar el resíduo por el alcohol, que disuelve al sulfonaftalato y deja al sulfato.

Sulfonaftalato de potasa. Este cristaliza en agujas desenvueltas nacaradas y de un tacto grasiento. No se altera por el aire; es poco soluble en el agua, y no esperimenta modificacion alguna por una ebullicion sostenida de su disolucion. Durante la evaporacion se eflorece sobre los bordes del vaso.

Sulfonaftalato de potasa. Este se asemeja al precedente, pero su sabor metálico es mas marcado que el de los otros sulfonaftalatos, y aun que el del ácido.

Sulfonaftalato de amoniaco. Este cristaliza en agujas desenvueltas é inalterables por la accion del aire; durante la evaporacion adquiere la propiedad ácida; cuando se le calienta entra en fusion, se carboniza, se inflama y arde dejando un carbon que contiene bisulfato de amoniaco.

Sulfonaftalato de barita. Existen dos de estas sales, como ya hemos dicho anteriormente. La mas soluble cristaliza, por la evaporacion espontánea, en agujas muy pronunciadas, y por el enfriamiento de una disólucion caliente se trasforma en una masa granugienta y blanda. Es inalterable al aire; pero cuando se le calienta se inflama y arde con una llama clara y fuliginosa. No produce agua por la destilacion, y soporta sin alterarse una temperatura de 260°. Cuando se le calienta mas, se sublima desde luego un poco de naftalina, y despues una masa breosa acompañada de ácido carbónico y de ácido sulfuroso; en la retorta queda por resíduo sulfato de barita, sulfuro de bario y carbon. Se disuelve fácilmente en el agua y en el alcohol, pero es insoluble en el eter. El cloro á la temperatura ordinaria no tiene accion sobre él; lo mismo le sucede al agua régia cuando no está muy concentrada.

M. Faraday, y los Sres. Vohler y Liebig, han analizado esta sal y han obtenido los resultados siguientes:

	Faraday.	V. y L.
Barita. . . .	27,57	26,58
Acido sulfúrico.	30,17	27,84
Carbono. . . .	41,90	43,40
Hidrógeno. . .	2,87	2,86
	102,51	100,68

Es muy probable que el ácido sulfonaftálico sea análogo al ácido benzo-sulfúrico, y que tenga por fórmula $C^{40} H^{14}, S^2 O^5$. En este caso la sal de barita contendrá:

1 at. barita.	27,5
40 at. carbono.	44,0
14 at. hidrógeno.	2,5
$S^2 O^5$.	26,0
	100,0

Este punto reclama nuevas investigaciones, de las cuales se ocupa M. Mitscherlich.

El sulfonaftalato de barita, poco soluble en el agua, se obtiene mucho mas fácilmente que el precedente bajo la forma de cristales regulares: para esto es suficiente evaporar el licor que se obtiene legibiando por el agua hirviendo sulfato de barita que se precipita durante la preparacion del ácido sulfonaftálico; pero este procedimiento suministra una cantidad muy pequeña. Se le puede obtener en mayor cantidad,

disolviendo la naftalina en dos veces su volúmen de ácido sulfúrico, esponiendo la mezcla á la temperatura mas elevada que puede soportar sin ennegrecerse, y tratando esta disolucion por el agua y el carbonato de barita. Esta sal se presenta bajo la forma de pequeños cristales incoloros y prismáticos que apenas tienen sabor. Difiere de la precedente, no solamente por su menor solubilidad, sino tambien porque no arde con llama cuando se la calienta al contacto del aire; cuando se la pone en contacto con el fuego se inflama y arde como la yesca, es mas soluble en caliente que en frio, y el alcohol solo disuelve una pequeña cantidad. Espuesta á la accion del fuego suministra los mismos productos que la precedente.

Sulfonaftalato de estronciana. Esta sal es cristalizable, y no se altera por la accion del aire: arde con una llama blanca.

Sulfonaftalato de cal. Esta cristaliza con mucha dificultad.

Sulfonaftalato de magnesia. En circunstancias favorables se deposita esta sal en forma de cristales regulares.

Por lo demas, el ácido sulfonaftalato forma unas sales cristalizables con los protóxidos de *manganeso*, *de zinc*, *de plomo*, *de niquel y de cobre.* Disuelve al protóxido de mercurio, y esta disolucion se deseca con una masa salina blanca que se descompone cuando se la trata por el agua ó por el alcohol, y deja depositar una subsal amarilla. Disuelve igualmente al *deutóxido de mercurio*, y forma con él una sal amarilla delicuescente: tambien disuelve al *óxido de plata*, cuya disolucion saturada es morena y casi neutra. Abandonándola á la evaporacion espontánea, produce una sal cristalizada, incolora y brillante, que no se altera por la accion del aire. Si se hace hervir á la disolucion acuosa de esta sal, toma un co-

lor subido y deja depositar una masa negra insoluble, mientras que el licor filtrado produce por la evaporacion una sal amarilla que no se ha podido examinar todavía.

PARANAFTALINA.

J. DUMAS Y LAURENT, *An. de quim. y de fis.*, tomo L, pag. 187.

3275. La paranaftalina es un producto que acompaña á la naftalina en la brea de la ulla. Se la prepara como á la naftalina, destilando esta brea; á esta destilacion se la puede dividir en cuatro épocas muy distintas. El primer producto es una sustancia oleaginosa que suministra mucha naftalina pura.

El segundo producto es tambien oleoso; pero suministra á la vez naftalina y paranaftalina, que pueden separarse una de otra por el alcohol.

El tercero es biscoso y no contiene, por decirlo así, sino á la naftalina, pero está acompañado de una sustancia biscosa que hace muy dificil su purificacion.

En fin, el último producto no se distingue del precedente sino en que está acompañado de una sustancia amarilla rojiza, que se manifiesta al fin de todas las destilaciones de esta clase.

Para estraer la paranaftalina del segundo de estos productos, basta enfriarle á 10° bajo 0. La paranaftalina se deposita en granos cristalinos; se la echa sobre un lienzo para esprimirla, y se la trata en seguida por el alcohol, que disuelve el resto de la materia oleosa, como tambien á la naftalina, y que deja, por el contrario, á la paranaftalina casi intacta.

A la paranaftalina se la somete á dos ó tres destilaciones, y se la obtiene de esta manera bastante pura.

Al tercero y cuarto producto se los trata de otra manera diferente; se los disuelve en la cantidad mas pequeña posible de esencia de trementina, y se somete esta disolucion á un frio de 10° bajo 0. La paranaftalina cristaliza y se la puede separar fácilmente por medio de un lienzo, esprimiéndola y lavándola con el alcohol: luego se la puede purificar por medio de las destilaciones convenientes.

Purificada de esta manera, no entra en fusion sino á los 180°, mientras que la naftalina se funde á los 79°. La paranaftalina no hierve sino á una temperatura superior á los 300°, mientras que la naftalina hierve á los 212°. La densidad de su vapor es igual á 6,732.

La paranaftalina es insoluble en el agua; apenas se disuelve en el alcohol, aun cuando este líquido se halle hirviendo; esto la distingue de la naftalina, que se disuelve en mucha abundancia en el alcohol caliente.

El eter se conduce como el alcohol. El mejor disolvente de esta sustancia es la esencia de trementina.

El ácido sulfúrico disuelve á la paranaftalina, tomando un color verde sucio.

El ácido nítrico la ataca desprendiendo abundantes vapores nitrosos, y deja un resíduo que se sublima, al menos en parte, en agujas contorneadas sin forma regular. La composicion de la paranaftalina es notable; es la misma que la de la naftalina; pero tomando la densidad de su vapor se encuentra que tres volúmenes de naftalina solo representan dos de paranaftalina.

Esta condensacion conviene con la diferencia de volatilidad que existe entre las dos sustancias. La paranaftalina, me-

nos fusible y menos volátil que la naftalina, se encuentra mas condensada que ella, ó en otros términos posee un vapor mas denso. Esta relacion entre la volatilidad y la condensacion de los átomos parece bastante general.

Hidrialina.

Paysse, *An. de quim.*, tom. XCI, pag. 201.
J. Dumas, *An. de quim. y de fis.* tom. L, pag. 193.

3276. Aunque no tengo los datos suficientes, me veo obligado á colocar aquí una materia indicada por Payssé, que me ha parecido análoga á la paranaftalina.

Esta materia se estrae de un mineral de la mina de mercurio de hidria, que posee la apariencia de la ulla; pero su color pardusco y los productos que dá por la destilacion la distinguen fácilmente de ella. Para estraer la hidrialina se la quebranta, se la pone en una retorta tubulada, cuyo cuello colocado casi verticalmente, se introduce en una probeta larga y estrecha, y se dirige una corriente de ácido carbónico á la retorta.

Calentando esta poco á poco, entra en fusion el mineral, hierve y suministra desde luego unos vapores mercuriales, y á poco tiempo una gran cantidad de hidrialina, que se presenta bajo la forma de lentejuelas muy ligeras. Continuando la operacion hasta fundir la retorta, continúa desprendiéndose este producto hasta el fin, sin que aparezca la menor señal de agua, de betun ó de aceite.

Para privar á la hidrialina del mercurio que se encuentra diseminado en los copos que presenta aquella sustancia, se la disuelve en la esencia de trementina bien pura é hirviendo.

La hidrialina se deposita por el enfriamiento, y esto se verifica con tal prontitud que el licor se trasforma en masa casi instantáneamente. Esta sustancia puede quedar aislada por medio del filtro, y en seguida por la presion entre varias hojas de papel sin cola.

La hidrialina se volatiliza como se advierte, pero no sin sufrir alteracion, porque cuando se trata de destilarla se pierden lo menos las nueve décimas partes, aun operando en el bacío. Esta sustancia es insoluble en el agua, y apenas se disuelve en el alcohol y en el eter hirviendo. El único disolvente que se la conoce es la esencia de trementina hirviendo.

El ácido sulfúrico obra sobre esta materia de un modo muy notable, y puede servir para descubrir las mas ligeras señales de ella. En efecto, cuando se calienta este ácido con la hidrialina, la disuelve y adquiere una hermosa tinta azul análoga á la del sulfato de indigo.

La composicion de la hidrialina se representa por tres átomos de carbono y un átomo de hidrógeno, advirtiendo que el análisis que se ha practicado sobre una cantidad de materia demasiado pequeña, puede considerarse como exacto. Esta materia está formada enteramente en el mineral de mercurio: la facilidad con que se desprende pura, y la propiedad que tiene la esencia de trementina y el alcohol de cargarse en caliente de cierta cantidad de este producto cuando se ponen en contacto estos líquidos con el mineral pulverizado, establecen suficientemente este hecho.

La historia de este carburo de hidrógeno deja todavía mucho que desear, á causa de la rareza del mineral que le suministra, y por la pequeña cantidad de materia que he tenido á mi disposicion. Parece que la mina de hidria no su-

ministra ya este mineral, que probablemente solo formaba algunas venas accidentales.

CAPITULO XIV.

Productos *de la destilacion de diversas materias vejetales y animales.*—Parafina, Eupiona, Picamara, Picatala.

Advirtiendo que tenian un orígen comun y algunas relaciones con los cuerpos precedentes, he reunido aquí diversas sustancias muy interesantes descubiertas por M. Reichembach, en los productos de la destilacion de la leña ó en los que resultan de la destilacion de las materias animales.

No pretendo que estos diversos cuerpos se deban colocar uno al lado del otro por su naturaleza, que todavía se ignora; los he reunido en este lugar de una manera provisional, y en este sentido solamente es como se encuentran en las primeras materias.

Parafina.

Reichembach, *An. de quim.*, *y de fís.* tom. XXX, página 69.

J. Gay-Lussac, *An. de quim. y de fis.*, tom. L, página 78.

Laurent, *An. de quim. y de fis.*, tom. LIV, pag. 392.

Magnus, *An. de quim. y de fis.*, tom, LV, pag. 217.

3277. La destilacion de las materias leñosas origina aceites y breas que contienen dos carburos de hidrógeno par-

ticulares, la parafina y la eupiona. Uno de ellos, la parafina, parece que se forma en otras muchas circunstancias.

El conocimiento de estos dos productos es debido á M. Reichembach, que los ha notado en los productos de la destilacion de muchos cuerpos orgánicos.

La *parafina* es una sustancia cristalina de un blanco puro, sin olor ni sabor; tiene al poco mas ó menos el tacto de la cetina; es ductil, pero sin embargo no se reune fácilmente, y recibe raspándola un brillo graso. No se volatiliza á la temperatura ordinaria; se funde á los 43 ó 44° centígrado en un líquido incoloro, trasparente y oleaginoso; entra en ebullicion á una temperatura mas elevada, y se destila en seguida enteramente, sin sufrir alteracion, bajo la forma de vapores blancos. Espuesta á la luz de una bugía se funde sin arder; calentándola en una cuchara de platino hasta que empiece su evaporacion, se puede inflamar y arde con una llama blanca pura, sin dejar hollin ni resíduo. Una mecha empapada en esta sustancia arde como una bugía sin producir olor; el papel sin cola que se flota sobre ella no queda impregnado; á una temperatura ordinaria no mancha como la grasa; su densidad es igual á 0,870.

La parafina bajo el aspecto químico parece distinguirse por una diferéncia muy notable; de aquí la proviene el nombre de parafina (*parum affinis*), con que M. Reichembach la ha distinguido. Los cuerpos siguientes no tienen accion sobre ella, á saber: el cloro, disuelto en el agua ó gaseoso; los ácidos sulfúrico, hidroclórico, nítrico, acético, oxálico y tártrico; las disoluciones de potasa, de amoniaco, de cal, de barita y de estronciana; los carbonatos alcalinos; el hidrato de cal en polvo; el potasio aun en fusion; el óxido de plomo rojo y el peróxido de manganeso. El azufre, el fósforo y el selenio, no

se mezclan por la fusion con la parafina; parece que no se disuelve en ellos sino en cantidad sumamente pequeña.

Tampoco se combina por la fusion con el alcanfor, la naftalina, el benjuí ni la pez negra compacta; pero se combina muy bien con la estearina, la cetina, la cera de abejas y la colofana. La grasa de puerco y el sebo fundido se mezclan con ella, pero se separan por el enfriamiento. El aceite de olivas disuelve mal á la parafina en frio, pero con mucha facilidad por medio del calor: el aceite de almendras tambien la disuelve, pero con mayor lentitud.

El aceite de trementina, el de brea y el de nafta la disuelven, por el contrario, con mucha facilidad en frio. Cien partes de eter disuelven 150 partes de parafina á 25° centígrado; á una temperatura un poco mas baja se fija la disolucion en una masa blanca cristalina. El alcohol absoluto la disuelve poco en frio; esta disolucion deja precipitar á la parafina cuando se la dilata en agua. El alcohol hirviendo solo toma 3,45 por 100 de su peso, y la disolucion se solidifica al enfriarse. Los papeles reactivos no se alteran por la disolucion alcohólica.

La composicion de la parafina es muy notable; segun M. Gay-Lussac, es la misma que la del hidrógeno bicarbonado ordinario; es decir, que está formada de un átomo de carbono y de un átomo de hidrógeno. No habiéndose tomado la densidad de su vapor, ni formando esta materia, por otra parte, ninguna combinacion, no se ha podido formar ninguna opinion sobre su peso atómico verdadero. Es necesario conformarse con los resultados del análisis, que indica entre sus elementos la misma relacion que entre el hidrógeno bicarbonado.

La parafina y la eupiona, de que hablaremos mas adelante, parecen estar contenidas en la brea de las sustancias ani-

males y vejetales, como tambien en la del carbon de tierra. Sin embargo, de la brea vejetal, y sobre todo de la de haya, es de donde se obtiene mayor cantidad de parafina y con mas facilidad; y de la brea animal ó del aceite de Dippel, es de donde se obtiene la mayor cantidad de eupiona.

3278. Si se destila hasta sequedad la brea que proviene de la carbonizacion de la leña de haya, se obtienen en el recipiente tres líquidos: un líquido oleoso ligero; un líquido acuoso ácido, y en el fondo un líquido acuoso pesado. A este último se le somete á la destilacion, y cuando el producto empieza á espesar y contiene lentejuelas, se cambia el recipiente; entonces se aumenta el calor hasta que el resíduo adquiera un color negro y se ponga muy espeso. En el recipiente se encuentra un líquido oleoso, en el cual se notan una multitud de lentejuelas de parafina: á esta sustancia se la separa por dos medios diferentes.

El primero consiste en mezclar y agitar el líquido destilado con seis ú ocho veces su peso de espíritu de vino á 36° B.; despues se le deja reposar un poco, y se deposita de la mezcla enturbiada una masa biscosa que se lava muchas veces con el espíritu de vino hasta que se trasforma en pequeñas hojas incoloras. Por último, se disuelven estas últimas en el alcohol absoluto caliente, y se deja enfriar la disolucion. La parafina se separa en agujas blancas delgadas y en pequeñas hojas. Para purificarla enteramente, se reiteran estas cristalizaciones. Este procedimiento no es económico, puesto que es necesario emplear mucha cantidad de espíritu de vino, y que una parte considerable de la parafina queda disuelta en él.

El medio que sigue es mucho mas conveniente. Se destila muchas veces el aceite pesado de brea; se le mezcla con el ácido sulfúrico concentrado ó con el ácido sulfúrico humean-

te, poniendo este en pequeñas porciones (1/20 de su peso), hasta que la mezcla quede enteramente negra y líquida. Entonces se produce calor y un desprendimiento de ácido sulfuroso. La operacion exige en ácido, al poco mas ó menos, un 11 ó un 12 del peso del líquido oleaginoso. Si el calor no se eleva por sí mismo hasta los 100° centígrado, es necesario hacerle llegar á esta temperatura artificialmente. Entonces se abandona la mezcla al reposo, durante 12 horas ó mas, en una estufa en que la temperatura no baje de 50°. Por último, la parafina no se puede fijar. Al cabo de este tiempo se encuentra sobre la superficie un líquido enteramente incoloro. Se decanta este líquido, que es una combinacion de la parafina, con un aceite particular. Dejando enfriar el todo, se puede separar esta capa que se ha fijado y ha formado como un disco. A este se le quiebra, se le lava con agua, y en seguida se le esprime entre papeles absorventes; por este medio el aceite es absorvido por el papel, y la parafina queda en forma de pequeñas hojas, que se las purifica disolviéndolas en el alcohol absoluto caliente. Se obtiene una masa incolora y trasparente como el vidrio puro; esta masa está seca, es poco flexible, y no deja ninguna señal de grasa sobre el papel absorvente.

Si la combinacion de la parafina y del aceite no se separa de la mezcla con el ácido sulfúrico, se somete esta á la destilacion. El agua, el ácido sulfúrico y un aceite se evaporan. Al momento que se espesa este último, que contiene la parafina, se le recoge aparte, se le trata de nuevo con el ácido sulfúrico, el alcohol, etc. Si esta combinacion no es enteramente incolora, se la deja fijar y se la trata con el ácido sulfúrico concentrado; despues, para clarificarla, se la abandona al reposo por mucho tiempo á una temperatura caliente.

Es bastante incómodo el que este procedimiento sea tan largo y complicado: la parafina merecia un estudio mas profundo, pero sería necesario poder sacrificar grandes cantidades á este exámen.

Esta sustancia sería susceptible de reemplazar la cera en la fabricacion de las bugías, si se la pudiera obtener en una cantidad bastante grande.

La parafina parece encontrarse tambien en una sustancia conocida bajo el nombre de cera fusible de Moldavia, que ha sido examinada por M. Magnus.

M. Laurent ha obtenido tambien esta materia en la destilacion de los esquistos bituminosos. Estos esquistos producen un aceite moreno de un olor desagradable, que despues de rectificado y espuesto al frio deja depositar unas escamas blancas y brillantes; se recogen estos cristales y se los esprime entre dos hojas de papel de estraza; por medio de la presion se sueldan unos con otros, y resulta una masa blanca trasluciente y blanda como la cera: esta materia se purifica por medio del alcohol y del eter, y se concluye por obtener la parafina muy pura.

Eupiona.

Reichenbach, *An. de quim. y de fis.*, tom. L, página 69.

3279. Este nuevo líquido existe en muchos de los productos que suministran á la parafina; pero no se le puede estraer de todos con igual ventaja.

La *eupiona* es líquida aun á los 20° centígrado bajo 0; no tiene color, es clara como el agua, sin sabor ni olor, inalterable al aire, no hace efecto sobre el papel del tornasol ni

de curcuma, ni conduce la electricidad. Hierve á los 169° centígrado y se volatiliza, si está enteramente pura, sin dejar résiduo ni coloracion. Esta sustancia no se inflama en frio, pero lo verifica muy bien calentándola en una cuchara de platino. Arde fácilmente por medio de una mecha, y produce una llama muy viva que nada tiene de fuliginosa.

La eupiona es enteramente insoluble en el agua fria ó caliente. 100 partes de alcohol absoluto á 18° centígrado, disuelven 33 partes de eupiona; pero á una temperatura mas baja se deposita en gran parte esta sustancia. Estos dos líquidos se mezclan cuando estan calientes en todas proporciones; añadiéndolos alcohol que contenga un poco de agua, se separa la eupiona de esta disolucion en forma de gotas untuosas. El eter acético disuelve cerca de una tercera parte de su peso de eupiona; el sulfuro de carbono, la esencia de trementina la nafta, el aceite de almendras y el de olivas, se mezclan fácilmente con este líquido, aun en frio.

La eupiona disuelve en frio al cloro, y mejor todavía al bromo; mas por el calor se separan estos cuerpos sin haberla hecho esperimentar alteracion alguna. El iodo se disuelve en ella aun en frio, con su color violeta; mucho mejor en caliente, y cristaliza en parte por el enfriamiento. El fósforo, el selenio y el azufre no se disuelven en frio, pero sí muy bien por medio del calor; por el enfriamiento se precipitan, el último en parte, y los dos primeros casi en su totalidad.

La naftalina, el alcanfor, la estearina, la cetina, la colesterina, la parafina y el bálsamo de copaiva se disuelven en esta en frio, y mucho mejor en caliente. El sebo se disuelve en ella á 25° c.; pero á los 20° la disolucion se convierte en cuajarones, tal vez porque la estearina se separa y la oleina queda disuelta en la eupiona. La cera de abejas se disuelve

en ella enteramente por medio del calor; mas por el enfriamiento se deposita en gran parte. La colofana no se disuelve sino parcialmente en frio; pero por medio de la ebullicion se disuelve en su totalidad. El benjui, la goma anime, la copal y la goma laca solo se disuelven en parte, aun por la ebullicion; y por el enfriamiento se precipitan de nuevo estas sustancias en su totalidad ó en parte. El caoutchouc se hincha de una manera estraordinaria, y de consiguiente no se disuelve á una temperatura superior á 100°, pero muy bien y completamente cerca del punto de la ebullicion de la eupiona. La disolucion no se deseca al aire; pero esponiéndola sobre un pedazo de vidrio al calor de una estufa, se hace bien pronto glutinosa; produce filamentos, y concluye por secarse. El caoutchouc queda entonces como un barniz quebradizo, que se puede raspar en pequeñas escamas, como la goma desecada ó como una resina.

Los cuerpos siguientes no tienen accion sobre la eupiona: el ácido nítrico concentrado, el ácido sulfúrico concentrado, y el ácido hidroclórico; los ácidos acético, oxálico, tártrico, succínico y cítrico; el potasio, el hidrato de potasa, el hidrato de cal; la disolucion de potasa, de cal, de barita y de estronciana; el amoniaco líquido, los álcalis carbonatados, el óxido rojo de plomo, el óxido rojo de mercurio, el peróxido de manganeso, el óxido de cobre y el bicromato de potasa.

No se conoce un buen análisis de la eupiona; en mi laboratorio se ha practicado uno, pero la eupiona que se empleó no estaba tal vez bastante pura.

La eupiona se obtiene destilando en una retorta de hierro la brea animal impura y fresca que proviene de las carnes, de los huesos; de los cascos de caballería ó de los cuernos. De 8 litros (cerca de 16 cuartillos) solo se obtienen 5 litros

(unos 10 cuartillos), de eupiona impura. Sometiendo este producto á una nueva destilacion, no se obtienen nada mas que 3 litros (cerca de 6 cuartillos), que se agitan con cuidado con media kilógrama (algo mas de una libra) de ácido sulfúrico que se pone en pequeñas porciones. De esta manera se obtiene una disolucion roja y un líquido sutil, trasparente, de un amarillo claro, que se separa de lo restante. Se le mezcla en una retorta con un peso igual de ácido sulfúrico y se le destila hasta las tres cuartas partes. El produto es incoloro; se le lava con una legia de potasa y despues de algun tiempo de digestion, se separa el aceite y se le mezcla todavia una vez con la mitad de su peso de ácido sulfúrico. Se la destila de nuevo, se la lava con una legia caliente de potasa y se la decanta; concluida esta operacion se le destila de nuevo con mucha lentitud y con el agua pura hasta que hayan pasado al recipiente las tres cuartas partes del líquido; todavia queda la parafina mezclada con la eupiona. Al producto destilado se le coloca en el bacio seco durante 24 horas; en seguida se le hace hevir con algunos granos de potasio que separan de él unos copos de un pardo rojo. Cuando despues de un tratamiento reiterado no se enturbia ya, y queda el potasio metálico, se le decanta. Este producto es la eupiona; esta sustancia no está bien pura, sino arde sin producir hollin, y su densidad no escede de 0,740.

La eupiona se separa de la parafina, bien sea destilándola con una gran cantidad de agua, porque es un poco mas volátil que la parafina, bien por el espíritu de vino en el cual es insoluble la parafina, ó por un gran frio que hace cristalizar á esta sustancia. La destilacion con el agua, cuando solo se recogen las primeras porciones, produce eupiona esenta enteramente de parafina.

Con los procedimientos que acabamos de describir y haciendo en ellos algunas modificaciones, se estrae la eupiona de la brea vejetal y la parafina de la brea animal.

Creosota.

Beichenbach, *An. de quim. y de fis.*, tom. LIII, página 325.

Ettliorg, *An. de quím. y de fis.*, tom. LIII, pag. 333.

Buchner, *Díar. de farm.*, tom. XX, pag. 400.

3280. Esta sustancia descubierta por M. Beichenbach se presenta bajo la forma de un líquido oleoso, incoloro, trasparente y dotado de una gran refrangibilidad. Su olor es penetrante, desagradable y anágolo al de la carne ahumada; su sabor es abrasador, y muy cáustico. Su pesantez específica es de 1,037 á la temperatura de 20° C.; hierve á los 203° del centígrado, y no se congela por un frio de 27° bajo 0. Esta sustancia arde con una llama estremadamente fuliginosa.

No conduce la electricidad.

Con el agua forma á la temperatura ordinaria dos combinaciones diferentes: la una es una disolucion de 125 partes de creosota en 100 partes de agua; y la otra por el contrario es una disolucion de 10 partes de agua en 100 partes de creosota.

La disolucion acuosa de esta sustancia es neutra. Los acidos ni los álcalis con quienes forma tan numerosos é interasantes compuestos no se neutralizan por su union con esta sustancia.

La creosota concentrada disuelve al deutóxido de cobre coloreándose en pardo chocolate; ruduce al deutóxido de mer-

curio por el calor de la ebullicion, y se trasforma en una resina que ya no contiene creosota.

El ácido nítrico la ataca vivamente produciendo un desprendimiento de vapores rojos.

Esta sustancia queda coloreada por el cloro, el bromo, el iodo, el fósforo y el azufre. Cuando absorve al cloro toma desde luego un color amarillo pálido; despues una tinta amarilla rojiza subida, y por último hay una produccion de resina de que hablaremos mas adelante. El potasio puesto en contacto con la creosota, desaparece con desprendimiento de gas y formacion de potasa, que queda combinada con la creosota espesa. Una parte de esta sustancia se separa sin alteracion, por medio de la destilacion.

El ácido sulfúrico concentrado y en pequeña proporcion colora la creosota en rojo; pero una gran cantidad la ennegrece y espesa; el ácido sulfúrico queda descompuesto y su azufre queda descubierto.

De todos los ácidos orgánicos el ácido acético es el que disuelve mejor á la creosota. Estos dos cuerpos se mezclan en todas proporciones: este ácido parece el disolvente especial de esta sustancia.

La creosota forma en frio dos combinaciones con la potasa; da una es anhidra, líquida, de consistencia oleosa; la otra hidratada, cristaliza en lentejuelas blancas y nacaradas. Todos los ácidos y aun el ácido carbónico separan á la creosota intacta de sus combinaciones. Lo mismo se conduce con la sosa.

La creosota tiene mucha afinidad con la cal y con la barita hidratada, y produce con estos cuerpos dos compuestos de un blanco sucio solubles en el agua, y que en el estado seco se presentan bajo la forma de un polvo rosado pálido. El

amoniaco disuelve inmediatamente á la creosota en frio. Este álcali la acompaña ordinariamente y no se separa de ella sino con mucho trabajo.

La creosota disuelve á un gran número de sales; á las unas en frio, y á las otras en caliente. Algunas quedan reducidas, pero la mayor parte, se separan en cristales por el enfriamiento: tales son los acetatos de potasa, de sosa, de amoniaco, de plomo, de zinc, y los cloruros de calcio y de estaño: al acetato y al nitrato de plata los reduce.

El alcohol, el eter, el sulfuro de carbono, la eupiona el aceite de petrolo y el eter acético se mezclan en todas proporciones con la creosota.

La parafina aunque tiene el mismo origen tiene muy poca tendencia á unirse con la creosota; no se disuelve en ella sino cuando contiene esta última á la eupiona y la cantidad que se disuelve está en razon directa con la proporcion de eupiona.

De todas las sustancias orgánicas, solo las resinas y las materias colorantes son las que se disuelven mejor en la creosota; esta sustancia las disuelve aun en frio en su totalidad. En frio forma una disolucion roja amarillenta con la cochinilla; rojo subido con la sangre del drago; con el sándalo rojo amarillo; pálido con el sándalo cítrino; púrpura subido con la orchilla; amarillo con la rubia, y amarillo de oro con el azafran. Puesto en contacto con el índigo, disuelve en caliente su materia colorante que se precipita por la adicion del alcohol y del agua. La creosota apenas disuelve al caoutchouc con el auxilio de la ebullicion, bien diferente en esto de la eupiona que ataca á este cuerpo con tanta facilidad.

3281. Las propiedades de la creosota que quedan por esponer son sin contradiccion las mas dignas de interés. Pues-

ta en contacto con la clara del huevo se coagula esta inmediatamente. Si en una disolucion acuosa ó dilatada de este último cuerpo, se vierte una sola gota de creosota, inmediatamente se halla envuelta por las películas blancas de albumina coagulada.

Cuando se pone carne fresca en una disolucion de creosota y se la retira al cabo de media ó una hora, se la puede esponer al calor del sol, sin que la putrefaccion tenga lugar; la carne se endurece al cabo de ocho dias, toma un olor agradable de buena carne ahumada; su color pasa al rojo pardo. Por el mismo método pueden conservarse los pescados. Como el ácido piroleñoso y el agua de brea producen el mismo efecto no es dudoso que la creosota sea el principio antipútrido de estos líquidos, así como el del humo.

La creosota coagula á la albumina de la sangre; esta coagulacion se verifica inmediatamente cuando los dos líquidos estan concentrados; pero si uno ú otro estan dilatados en agua, se verifica con mucha lentitud. La fibrina bien aislada de los otros principios, no es atacada por la creosota. La accion de esta sustancia sobre la economia animal es muy notable.

Poniéndola sobre la lengua ocasiona un dolor violento. Cuando se vierte creosota concentrada sobre la piel destruye la epidermis. Los insectos y los pescados introducidos en una disolucion de creosota, perecen inmediatamente. Las plantas mueren tambien regándolas con esta disolucion. Esta accion venenosa es probablemente debida á la misma propiedad que hace á la creosota susceptible de preservar la carne de la putrefaccion: coagula á la albumina de los líquidos ó de los tejidos vivientes.

Puede reemplazar ventajosamente á la brea, al ácido pi-

roleñoso, al aceite animal de Dippel, y al agua empirreumática en sus empleos medicinales. En Alemania se ha preconizado el empleo de la creosota contra la caries de las dentadura, contra las hemorragias y aun contra el cancer del seno. Los ensayos practicados en Francia no han dado todo el buen resultado que se deseaba. Algunos accidentes de envenenamiento que han sobrevenido por estos tratamientos, deben en todo caso hacer muy circunspecto el empleo de este nuevo medicamento.

3282. Dos procedimientos se han indicado para obtener la creosota: el uno para estraerla del ácido piroleñoso; y el otro para estraerla de la brea; nosotros solo describiremos este último, por suministrar la brea una gran cantidad de esta sustancia y ser mucho mas fácil su estraccion. Estos dos procedimientos no difieren por otra parte entre si, sino en los primeros tiempos de la operacion.

Se destila en una retorta de fundicion la brea que proviene de la destilacion de la leña, hasta que el resíduo tenga la consistencia de la pez negra. Siempre es bueno suspender la destilacion mas bien pronto que tarde, porque de otra manera carbonizándose el resíduo de nuevo, introduciria en el líquido destilado unos productos empirreumáticos de la misma naturaleza que aquellos de que se la quiere purgar. El licor que se recoge en los recipientes contiene aceite y agua ácida y empirreumática: este último se desecha.

El aceite decantado se destila de nuevo en una retorta de vidrio; se tiene igualmente cuidado de no apurar la destilacion hasta sequedad, y desechar el agua ácida que se presenta todavia en los recipientes.

En estas dos destilaciones, el aceite que se destila á una temperatura débil, es ligero; su densidad aumenta con el ca-

lor. Se tiene cuidado con la época en que el aceite pasa á ocupar el fondo del agua; todo el que sobrenada es pobre en creosota: está formado en gran parte de eupiona y de diferentes sustancias mas ligeras que alteran su pureza: esta capa superior debe por lo tanto desecharse.

El aceite de brea mas pesado que el agua es de un amarillo pálido. Se pone moreno por la accion del aire; su olor es desagradable; su sabor es ácido, cáustico, dulce y amargo á la vez; se le calienta y añade carbonato de potasa, hasta que no se desprenda mas ácido carbónico; se la decanta para separar la disolucion del acetato de potasa, que se ha formado y se la destila de nuevo en una retorta de vidrio. No se apura la destilacion hasta sequedad, y se desechan todos los primeros productos que sobrenadan en el agua.

Al aceite se le disuelve en una disolucion de potasa cáustica, cuya pesantez específica sea 1,12. Se desenvuelve mucho calor; una porcion formada de eupiona, mezclada con otros aceites, no se disuelve y sobrenada en la superficie; es preciso separar esta sustancia. La disolucion alcalina se vierte en una cápsula abierta y se la conduce lentamente á la ebullicion. Esta disolucion absorve con rapidez una gran cantidad del oxígeno del aire; una materia oxidable, que se encuentra en ella se descompone en gran parte por esta absorcion, y entonces la mezcla adquiere un color moreno. Despues del enfriamiento que se verifica igualmente al aire libre, se le añade ácido sulfúrico dilatado hasta que el aceite quede en libertad.

Se destila despues la disolucion con el agua á la cual se añade un poco de potasa cáustica. Como el agua disuelve una parte de la creosota, es necesario para evitar una pérdida demasiado grande pasar á la retorta de tiempo en tiempo el agua

que se destila en el recipiente. El agua se sostiene en una ebullicion fuerte; sin embargo, la destilacion camina con mucha lentitud, porque la tension de la creosota es muy débil á 100° centígrado. Llega una época en la cual, á pesar de que en la retorta haya todavía mucho aceite, el que pasa á la destilacion disminuye mucho, aun cuando se aumente el fuego. Este es el momento de interumpir la destilacion. El resíduo contiene picamara, una pequeña cantidad de este cuerpo combinado con la potasa, sulfato de potasa, un poco de acetato de la misma base y el principio moreno.

Se separa el aceite destilado del agua que ha pasado con él, y se le disuelve segunda vez en una disolucion de potasa de una pesantez específica de 1,12; queda de nuevo una cantidad muy notable de aceite ligero que no se disuelve; esta está todavía formada de eupiona mezclada con diversos productos oleosos : se la desecha tambien. Se calienta todavía lentamente hasta la ebullicion y al aire libre, y se la deja enfriar poco á poco; adquiere un color moreno, pero mucho menos que el anterior. Se la vuelve á añadir ácido sulfúrico; y esta vez se tiene cuidado de poner un ligero esceso para que el aceite absorva una pequeña cantidad; despues se lava muchas veces este último con agua fria, hasta que esta no salga ácida.

Se reitera la destilacion con el agua, á la cual se añade esta vez no potasa, sino un poco de ácido fosfórico para quitar un poco de amoniaco que el aceite retiene todavía.

Despues se procede á la tercera destilacion del aceite en la potasa cáustica. Si las precauciones indicadas se observan bien, estos dos cuerpos se combinarán sin dejar resíduo denso, calentando la mezcla al contacto del aire, no tomará ya un color moreno y sí una tinta ligeramente rojiza.

En este estado la creosata no está todavía completamente pura; pero se la puede emplear para el uso medicinal. Para acabar de purificarla es necesario destilarla con el agua sin ninguna adicion, despues rectificar el producto de esta destilacion que se habrá hidratado. Desde luego pasa mucha agua al recipiente, cuando el calor no se ha elevado todavía; su cantidad disminuye poco á poco y despues desaparece enteramente; al mismo tiempo se destila un poco de creosota. Estos primeros productos se deben desechar y es necesario no recojer la creosota sino cuando se destila sola, y el punto de ebullicion ha llegado á 203° centígrado. Se podria perfeccionar este último producto rectificándole todavía una vez, y haciendo pasar los vapores sobre el cloruro de calcio.

Tal es el procedimiento complicado que M. Reichembach emplea para la preparacion de la creosota; se advierte que este procedimiento presenta pocas dificultades, pero grandes, que disminuirán sin duda cuando se conozcan mejor las propiedades de esta materia.

3283. El análisis de la creosota ha sido practicado por M. Ettling sobre un producto preparado por M. Reichenbach, que á pesar de todos sus esfuerzos no ha podido obtener esta materia enteramente anhidra. Hé aquí su composicion en centésimas :

Carbono. . . .	77,42
Hidrógeno. . .	8,12
Oxígeno. . . .	14,46
	100,00

La fórmula que mejor parece convenir á estos resultados

$C^{14} H^{9} O$ supone que la materia retenia cerca de 30 por 100 de agua. Esta fórmula nos enseña poco, y tanto menos cuanto que nada indica el peso atómico de la creosota.

Picamara y Pitacala.

Reichenbach, *Diar. de fis.*, tom. XX, pag. 362.

M. Reichenbach distingue bajo estos nombres dos sustancias que se encuentran tambien en los productos de la destilacion de los cuerpos orgánicos.

3284. Picamara. Para obtener la primera de estas dos materias, se destila la brea de la leña y se fracciona el producto. Las porciones que tienen una pesantez específica de 1,080 á 1,095, se vierten en ocho partes de una disolucion de potasa cáustica, cuya pesantez específica se halla 1,15 y se opera prontamente la mezcla que se abandona en seguida á sí misma. Desde luego se forma en la superficie una capa de eupiona impura que contiene parafina, despues se aclara el licor y se llena al cabo de 24 horas de cristales brillantes que tienen la forma de agujas ó de láminas. Se esprimen estos cristales y se los disuelve muchas veces en una disolucion hirviendo de potasa hasta que las aguas madres sean incoloras, y los cristales tengan un color de nanquin. A estos se los descompone por el ácido fosfórico dilatado; la potasa se combina con el ácido y se separa un aceite claro algo moreno. Se le destila despues dos ó tres veces con el agua acidulada por una pequeña cantidad de ácido fosfórico se la vierte con precaucion, sin adicion alguna. Esta sustancia obtenida por este medio constituye la picamara.

Este cuerpo es casi incoloro, claro, trasparente; tiene la

consistencia de un aceite algo espeso; es graso al tacto; su olor es débil, particular y nada desagradable. Su sabor, que le caracteriza, es de un amargo insoportable, abrasador y despues fresco como el de la menta. Su pesantez específica es de 1,10 á los 20° centígrado. Este es, segun M. Reichenbach, el principio amargo de todos los principios empirreumáticos.

El oxígeno no parece obrar sobre este cuerpo á la temperatura ordinaria.

La picamara reduce el minio á menor grado de oxidacion; tambien reduce al deutóxido de mercurio.

El cloro, el bromo y el iodo la atacan y la alteran; se disuelve sin alteracion en el ácido sulfúrico, y solo á los 150° se descompone esta disolucion.

El ácido nítrico la destruye; se disuelve facilmente por el ácido acético. M. Reichenbach imagina que el ácido piroleñoso ordinario debe su amargura á la picamara.

Esta sustancia forma con la potasa unas combinaciones cristalinas, y estos cristales son casi insolubles en el alcohol. El alcohol débil disuelve en caliente una gran cantidad de la combinacion de la picamara y de la potasa que se separa por el enfriamiento bajo la forma de cristales blancos y brillantes.

Cuando estos cristales no están enteramente puros toman poco á poco un color moreno ó azul; si están muy impuros pasan casi al azul de indigo.

La potasa en esta combinacion no queda neutralizada, y por lo tanto conserva una reaccion alcalina. La cal, la sosa, la barita y el amoniaco, forman tambien combinaciones con este cuerpo.

La picamara es soluble en todas proporciones en el alcohol, en el eter sulfúrico, en el eter acético, en el espíritu de

leña y en la creosota; no disuelve la parafina, al asfalto, ni al succino. El cautchouc se disuelve en este líquido por medio del calor, y se precipita por el enfriamiento.

3285. PITACALA. Si á una disolucion alcohólica de picamara impura ó bien de aceite de brea, privado de ácido se la añaden algunas gotas de agua de barita, el licor toma de repente un hermoso color azul, que pasa al cabo de cinco minutos al color de indigo. Este fenómeno es debido á la presencia de una sustancia azul particular descrita por primera vez por M. Reichenbach, pero que considero como idéntica á una sustancia azul violeta que estrajeron en 1827 de la brea de la ulla los Sres. Barthe y Laurent.

Este cuerpo precipita de sus disoluciones en el estado de copos, y obtenido por evaporacion se reune bajo la forma de una masa de un color azul subido, que es sólida y quebradiza como el indigo. Como este toma por el frotamiento un brillo metálico cobrizo, cuyo color pasa segun el grado de pureza al amarillo de oro y al amarillo de laton mas puro. El brillo del oro es tan dominante que no se le puede obtener esenta de él, y todas las materias sobre las cuales se estiende este cuerpo parecen doradas. Es inodoro, insípido y nada volatil. A una temperatura elevada se carboniza sin esparcir olor amoniacal.

Este cuerpo no se disuelve en el agua pero queda suspendido en ella en un estado de tenuidad tan grande que pasa al través de los filtros, y colora al licor en azul.

No se altera por el aire ni por la luz.

Se disuelve en frio en el ácido sulfúrico dilatado, y en el ácido hidroclórico. El ácido nítrico le descompone. El ácido acético le disuelve en gran cantidad; la disolucion ácida es de un color rojo de aurora, y esparce un hermoso color azul por

la adicion de un esceso de alcalí. Este cuerpo es, segun M. Reichenbach, un reactivo todavía mas sensible que el tornasol á la accion de los ácidos y de los álcalis.

El alcohol, el eter y la eupiona no le disuelven. Con el acetato de plomo, con el cloruro de estaño, con el sulfato de cobre amoniacal y con el acetato de alumina, produce un hermoso color azul que tira á violeta. Este cuerpo podrá, segun M. Reichenbach, utilizarse como materia colorante.

La destilacion de las materias orgánicas ha suministrado unos productos tan caracterizados, que fijarán la atencion de los químicos en lo sucesivo. Esta destilacion da muchas sustancias conocidas que exigen un nuevo estudio, como la materia cerosa y la sustancia de color de rejalgar, que los Sres. Colin y Robiquet han obtenido al fin de la destilacíon del succino.

CAPITULO XV.

Aceite *esencial de limon y sus combinaciones.*

Thenard, *Mem. de Arcucil*, tom. II, pag. 32.
Teodoro de Saussure, *An. de quím. y de fis.* tom. XIII, pag. 259.
J. Dumas, *An. de quím. y de fis.*, tom. L, pag. 236, y tom. LII, pag. 400.
Blanchet y Sell., *Diar. de farm.*, tom. XX, pag. 237.

3286. Este aceite así como la mayor parte de los que se estraen de los frutos de los árboles de la familia *citrus*, se estrae ordinariamente por espresion de la corteza esterior del limon. Para obtenerle se corta lo mas delgado posible, y

se esprime entre dos cristales gruesos, y se recoge el aceite que produce. Tambien se prepara este aceite, como la mayor parte de los demás aceites esenciales por la destilacion de las cortezas con el agua. El producto segun que ha sido obtenido por uno ú otro de estos procedimientos posee propiedades algo diferentes. El aceite obtenido por espresion es mucho mas suave pero siempre un poco oscuro, y se altera con mas facilidad á causa del mucílago que contiene. El que suministra la destilacion es perfectamente claro y no está sujeto á sufrir alteraciones. El aceite de limon se presenta bajo la forma de un líquido muy fluido y de un olor muy agradable que recuerda el de limon. El color amarillo que posee, despues de su preparacion desaparece completamente cuando se ha rectificado muchas veces con el agua. Hierve hácia los 174°; segun los señores Branchet y Sell, da un poco de producto hácia los 167, y hierve en seguida hácia los 173.

La pesantez específica del aceite puro es igual á 0,847 á la temperatura de 22°. El aceite ordinario deposita unos cristales blancos, cuya naturaleza se ignora, cuando se le espone á un frio de 20° bajo 0; pero acabado de rectificar queda perfectamente líquido y trasparente á esta temperatura. Se disuelve en todas proporciones en el alcohol anhidro, pero 100 partes de alcohol á 0,837 no disuleven á la temperatura de 16°, sino 14 partes de esta sustancia.

La esencia de limon, es del número de las esencias que se forman esclusivamente de carbono y de hidrógeno; esta sustancia me ha presentado en el análisis una composicion enteramente semejante á la de la esencia de trementina, pero con una condensacion la mitad menor. Esta esencia contiene pues:

20 at. carbono. . .	755,2	88,5
16 at. hidrógeno . . .	100,0	11,5
	865,2	100,0

El aceite esencial de cidra y el de bergamota me han ofrecido la misma composicion elemental. No he examinado el aceite esencial de naranja; pero es probable que se encuentre en el mismo caso.

Segun los señores Branchet y Sell, el aceite de limon contendrá dos aceites isoméricos; el úno susceptible de formar con el ácido hidroclórico una combinacion cristalizada soluble en el alcohol; el otro forma con este ácido un compuesto incristalizable, que se descompone por el alcohol. El primero de estos aceites ha recibido el nombre de citronila, y el segundo de citrila por *analogía con la benzoila.* Como no hay la menor analogía entre estos cuerpos y la benzoila deben desecharse estos nombres, porque dan una idea falsa de las relaciones de estos cuerpos entre sí. Yo habia propuesto antes que estos químicos el nombre de *citrena*, por la base de la combinacion cristalizable y me servire aquí de este nombre. En cuanto al otro conviene esperar á que se haga un estudio de él mas minucioso antes de aplicarle el nombre.

A causa de esta identidad de composicion con la esencia de trementina á presentado mucho interés la densidad del vapor de la esencia del limon. Yo he tratado muchas veces de tomar esta densidad pero siempre sin resultado favorable; el aceite se altera y se colora fuertemente, por la elevacion de temperatura que es necesario hacerle sufrir para obtener esta densidad ó tal vez por la accion combinada de esta alta temperatura ó del aire del balon. Por lo demás la composicion

del alcanfor artificial del limon comparado con la del alcanfor de trementina, deja poca duda sobre el estado de condensacion de los elementos que constituyen estos dos aceites.

3287. *Alcanfor artificial de esencia de limon.* Este cuerpo se obtiene haciendo pasar gas ácido hidroclórico á la esencia del limon. El ácido hidroclórico queda absovido en gran cantidad y la esencia se convierte en gran parte en alcanfor artificial, si está bien rectificada y enfriada artificialmente, y si el ácido hidroclórico que se ha hecho llegar á ella estaba primeramente desecado. Cuando ha terminado la operacion, se recoge sobre un filtro la cristalizacion que se ha formado. Se abandona el agua madre á una cápsula espuesta al aire; é inmediatamente se convierte en masa. Repitiendo esta operacion sobre las aguas madres sucesivas, produce nuevos cristales y se obtiene de esta manera en el alcanfor artificial mas del peso de la esencia que se ha empleado. Sin embargo siempre queda una cantidad variable del producto líquido que tiene un olor aromático que recuerdo al del tomillo, y que parece contener mas ácido hidroclórico que el producto sólido.

El alcanfor artificial de limon cuando está puro, es de una blancura perfecta, da un olor débil no desagradable. Cristaliza segun M. Saussure en prismas rectos cuadrangulares, algunas veces muy aplomados. Estos cristales son laminosos, nacarados y poseen mucho brillo.

Esta sustancia entra en fusion hácia los 44°. Se funde por consecuencia facilmente en el agua hirviendo que la despoja del esceso de ácido hidroclórico que podria contener y que no la hace sufrir ninguna alteracion. La masa fundida cristaliza siempre por el enfriamiento bajo un aspecto muy brillante.

Este cuerpo se descompone parcialmente por la destilacion y tanto mas cuanto la destilacion es mas lenta. El producto que se recoge contiene un aceite líquido, blanco, trasparente, que está cargado de ácido hidroclórico y que tiene en disolucion una cantidad de alcanfor variable.

El alcanfor artificial de limon me ha ofrecido la composicion siguiente:

20 at. carbono.	57,97
18 at. hidrógeno.	8,51
2 at. cloro.	33,52
	100,00

Es decir, que se representa exactamente por la fórmula:

$$C^{20} H^{16}, Ch^2 H^2$$

en la cual, todo conduce á creer, que la esencia y el ácido estan combinados en volúmenes iguales.

El alcanfor de limon estaria pues formado de un volúmen de ácido hidroclórico, y de un volúmen de un hidrógeno carbonado que contendrá, cinco volúmenes de carbono por cuatro de hidrógeno. Esta es como se advierte la misma relacion que en la base del alcanfor artificial de trementina, pero con la mitad menos de condensacion. Estos dos aceites ofrecen pues un caso de isomería, puesto que estan compuestos de los mismos elementos unidos en las mismas relaciones, pero con una capacidad diferente de saturacion. El alcanfor de limon se descompone como el alcanfor de trementina por medio de los álcalis, y suministra un aceite que posee segun mi nálisis, la misma composicion que la esencia empleada.

CAPITULO XVI.

Aceite *de copaiba, resina y bálsamo de copaiba.*

3288. Se encuentra en el comercio una sustancia conocida bajo el nombre de bálsamo de copaiba que se estrae en el Brasil y en las Antillas, de muchas plantas del género *copaífera*. Este se obtiene por incision á la manera de la trementina comun con la cual vamos á encontrar una grande analogía.

El bálsamo de copaiba, se compone de una resina ácida y cristalizable y de un aceite volátil que forma casi la totalidad de esta sustancia. Las proporciones pueden variar un poco, pero en general contiene de 40 á 45 por 100 de aceite volátil, y 50 por 100 de resina ácida. Contiene ademas un poco de resina blanda, y algunas veces una pequeña cantidad de agua. Nuestro objeto no es el examinar aquí el bálsamo de copaiba en sí mismo, sino solamente los productos que se estraen de él, porque el bálsamo solo es uno mezcla, que se estudiará mas adelante con detencion.

El bálsamo de copaiba suministra su aceite volátil por la destilacion, y deja una resina amarilla y trasparente. Tratando esta por la nafta se disuelve en ella casi enteramente, se obtienen una ó dos centésimas de un resíduo insoluble que constituye la resina blanda. La parte soluble es por el contrario la resina cristalizable y ácida.

Aceite de copaiba. Este aceite rectificado convenientemente, y despues seco por algunas horas de digestion con el cloruro de calcio, posee una densidad de 0,878. Hierve á los 245°: es por otra parte incoloro, acre, y de un olor aromático particular. El alcohol absoluto disuelve los dos quintos

de su peso de este aceite. Por el contrario, se necesitan 25 partes de espíritu de vino del comercio para disolver una parte de aceite de copaiba. El sulfuro de carbono y el eter sulfúrico le disuelven en todas proporciones. El potasio se conserva en él sin alteracion. Este aceite disuelve al azufre y al fósforo; absorve al cloro quedándose turbio y biscoso. Tambien disuelve al iodo y se colora; pero si se hacen caer algunas gotas de aceite sobre el iodo, hay un desprendimiento de calor y una produccion repentina de ácido hidroclórico.

El ácido sulfúrico concentrado le comunica un olor de jacinto y le da una consistencia resinosa; la mezcla se calienta mucho. El ácido nítrico débil, le convierte en una sustancia resinosa; el ácido concentrado le ataca repentinamente con produccion de gas y de vapores abundantes.

El ácido hidroclórico se combina con este aceite y forma una sal cristalizable. Disuelve á los ácidos succínico, benzóico é hidrociánico, sin combinarse con ellos.

Las propiedades de este aceite y un análisis de los señores Enrique y Plisson han hecho ver que no contenia oxígeno. Las investigaciones recientes de M. Blanchet nos han hecho conocer mejor su naturaleza: este aceite es isomérico con la esencia de limon y se compone como ella de C^{20} H^{16} con el mismo método de condensacion.

3289. *Hidroclorato de aceite de copaiba.* Cuando se hace pasar gas hidroclórico seco al aceite de copaiba, se depositan unos cristales y queda un producto oleoso, humeante y saturado de ácido.

Los cristales son incoloros, de un olor alcanforado, de un sabor amargo y aromático, insolubles en el agua y solubles en el alcohol. El ácido nítrico los disuelve sin alterarlos

el ácido sulfúrico no los ataca. Entran en fusion á los 54° y en ebullicion á los 185°.

Este compuesto, que difiere verdaderamente del hidroclorato de esencia de limon por sus propiedades químicas y físicas, ofrece, sin embargo, segun M. Blanchet, la misma composicion, y debe representarse por $C^{20} H^{16}, Ch^{2} H^{2}$.

3290. *Acido copáibico.* Para evitar las perifrases llamamos así á la resina cristalizable y ácida, de que hemos hablado anteriormente.

Para obtenerle cristalizado, Schweitzer disuelve 9 partes de bálsamo de copaiba en 2 partes de amoniaco, y abandona la mezcla al reposo en un sitio fresco. Los cristales que se forman por esta operacion, se estraen y lavan con eter, se redisuelven en el alcohol, y suministran por la evaporacion espontánea al ácido copáibico puro. Parece que el amoniaco abandona al ácido. No es muy cierto que este producto cristalizable y la resina soluble en el aceite de petrolo sean idénticos, y este último podrá muy bien contener muchos productos.

M. Rose ha estudiado recientemente esta resina cristalizada, y ha encontrado que se combina con las bases, y dá origen á unos cuerpos que tienen todas las propiedades de las sales.

Esta resina constituye, por lo tanto, un verdadero ácido.

Posee la misma composicion que la colofana: esta composicion está representada por $C^{80} H^{64} O^{4}$.

Para determinar su peso atómico ha analizado M. Rose la sal que produce con el óxido de plata. Esta sal se prepara vertiendo una disolucion alcohólica de nitrato de plata en una disolucion de resina en el alcohol. Añadiendo un poco de amoniaco se precipita un compuesto de resina y de óxido de pla-

ta, que se disolverá completamente en un esceso de amoniaco. El precipitado es cristalino y conserva su estructura cristalina aun despues de su desecacion: este ácido es muy poco soluble en el alcohol.

Segun el análisis de M. Rose, el ácido contiene cuatro veces mas oxígeno que el óxido, y la sal de plata está representada por

$$C^{80} H^{64} O^{4}, Ag O.$$

El ácido copáibico produce unas combinaciones igualmente bien definidas con el óxido de plomo y con la cal. Estas sales presentan una composicion análoga á la de la sal de plata.

Se han estudiado hace mucho tiempo los productos que se forman cuando se combina la resina de copaiba soluble en la nafta con las bases minerales.

Esta resina con la potasa forma un compuesto soluble, amargo, de un olor desagradable, y que se descompone fácilmente por los ácidos. La sosa se conduce de la misma manera.

Con el amoniaco forma un compuesto soluble en el eter y en el alcohol, pero de ninguna manera en el agua. Por doble descomposicion se obtienen todos los demas compuestos que no son solubles en el agua. El de magnesia, que se obtiene con el auxilio del copaibato de potasa y del sulfato de magnesia, es un precipitado que se deja amasar y que conserva alguna coherencia despues de la desecacion.

Los acetatos de las últimas secciones se precipitan por una disolucion alcohólica de ácido copáibico. El alcohol disuelve á la mayor parte de los copaibatos insolubles en el agua: el eter los disuelve á casi todos.

Resulta evidentemente de las investigaciones de que el bálsamo de copaiba ha sido objeto, que contiene uno ó muchos aceites isoméricos con la esencia del limon, y que oxidándose producen unas resinas isoméricas con la colofana.

CAPITULO XVII.

Aceite de trementina y sus combinaciones.

Kind, *An. de quim.*, tom. LI, pag. 270.
Trommsdorf, *An. de quim.*, tom. LI, pag. 272.
Clusel, Chomet y Boullay, *An. de quim.*, tom. LI, pag. 270.
Thenard, *Mém. de Arcueil*, tom. II, pag. 26.
Teodoro de Saussure, *An. de quim. y de fis.*, tom. XIII, pág. 239.
Houton Labillardiere, *Diar. de farm.*, tom. IV, página 1.
Oppermann, *An. de quim. y de fis.*, tom. XLVII, pagina 225.
J. Dumas, *An. de quim. y de fis.*, tom. L, pag. 225.
J. Dumas, *An. de quim. y de fis.* tom. LII, pag. 400.
Blanchet y Sell, *Diar. de farm.*, tom. XX, pag. 224.
Boissenot y Persoz, *Diar. de farm.*, tom. II, pag. 214.

3291. La esencia de trementina se estrae destilando con el agua una resina blanda casi líquida conocida con el nombre de trementina, y que proviene de diferentes especies del género pinus.

Tal cual se encuentra esta sustancia en el comercio, contiene una cantidad mayor ó menor de resina formada por la

accion del aire, y para obtenerla pura es necesario destilarla segunda vez con el agua, ó al menos á una temperatura muy moderada. Cuando está pura es incolora, clara, muy fluida y dotada de un olor particular desagradable A 22° su densidad es de 0,86, segun M. de Saussure; entra en ebullicion á los 156°.

La esencia de trementina ha sido analizada por un gran número de químicos: estos análisis presentan unas diferencias que son debidas esclusivamente al agua, que puede quedar interpuesta en la esencia. Esta propiedad basta para esplicar el por qué algunos químicos han hallado de 4 á 5 por 100 de oxígeno, cuando en realidad no contiene á este cuerpo cuando está pura.

Para obtenerla en este estado es necesario agitar la esencia del comercio con un poco de cal viva para privarla del ácido y del agua: se la separa de la cal y se la destila con precaucion. Volviendo á destilar el producto obtenido, debe digerirse en seguida durante 24 horas con el cloruro de calcio, quebrantado, que se apodera del agua que pudiera contener la esencia todavía. Yo he hallado que purificando la esencia de esta manera contiene una composicion constante. Sin embargo, resulta de algunos esperimentos practicados por los Sres. Blanchet y Sell, y por la reunion de las observaciones que se han hecho relativamente á la accion del ácido hidroclórico sobre este aceite, que contiene dos ó muchos aceites distintos, pero probablemente isoméricos. Este punto reclama nuevas investigaciones, que el estado actual de nuestros conocimientos hace muy fáciles. Las propiedades y la composicion del aceite de trementina solo se han estudiado sobre el aceite comun rectificado.

Este aceite está compuesto, segun mi análisis de:

40 at. carbono. . .	1530,40	88,5
32 at. hidrógeno. . .	200,00	11,5
	1730,40	100,0

Yo he tomado muchas veces la densidad de su vapor, y siempre la he hallado igual á 4,765 ó á 4,764; el cálculo dá:

10 vol. vapor de carbono. .	4,213
8 vol. hidrógeno. . . .	0,550
	4,763

3292. *Hidroclorato de esencia de trementina.* Entre las diversas combinaciones que la esencia de trementina parece producir con los ácidos, hay una muy notable que há fijado la atencion de un gran número de químicos. Quiero hablar de la materia obtenida por la combinacion de esta esencia y el ácido hidroclórico, y que se conoce con el nombre de alcanfor artificial. Este cuerpo ha sido descubierto por Kind.

Para obtenerle se hace pasar lentamente gas ácido hidroclórico seco al aceite rodeado de hielo; sin esta precaucion se calentaria, y el ácido hidroclórico no sería absorvido en su totalidad. La masa se abandona á sí misma durante 24 horas, y se obtiene entonces una cantidad mas ó menos grande de una sustancia blanca y cristalina que se deposita de una agua madre morena y humeante. Los químicos que han tratado de convertir la esencia de trementina en alcanfor artificial, no estan de ninguna manera acordes sobre la cantidad que se puede obtener: unos admiten que la esencia solo produce la

cuarta parte de su peso; otros solo han obtenido la tercera parte ó la mitad; y por último M. Thenard, que ha practicado el esperimento con un cuidado particular, ha encontrado que 100 partes de esencia producian hasta 110 partes de alcanfor cristalizado: estas 100 partes de esencia habian absorvido cerca de una tercera parte de su peso de ácido hidroclórico, y el alcanfor se habia separado por espresion de un líquido ácido, incoloro, humeante, que formaba cerca de la quinta parte del peso de la esencia empleada.

Estas variaciones en la cantidad del alcanfor producido dependen de una circunstancia indicada por los Sres. Blanchet y Sell. Estos químicos admiten que la esencia de trementina contiene dos esencias isoméricas, susceptibles de unirse ambas á los ácidos. Una de ellas formará el alcanfor artificial propiamente dicho, y la otra producirá un compuesto líquido. Esta última no ha sido estudiada todavía; pero su existencia, que no parece dudosa, basta para esplicar las variaciones que acabamos de indicar, pudiendo contener la esencia del comercio mas ó menos cantidad de esta sustancia.

La composicion del alcanfor artificial de trementina es la siguiente:

40 at. carbono.	70,03
34 at. hidrógeno.	9,72
2 at. cloro.	20,25
	100,00

Esta composicion se representa por la fórmula:

$$C^{40} H^{32}, Ch^{2} H^{2},$$

es decir, por unos volúmenes iguales de esencia y de ácido.

Como este análisis diferia del que M. Oppermann indicó para este cuerpo, se ha ejecutado sobre el alcanfor preparado con la esencia de trementina bien rectificada, y que yo mismo habia preparado escrupulosamente.

El alcanfor artificial, ó mas bien el hidroclorato de esencia de trementina, se presenta bajo la forma de cristales mas ó menos voluminosos, segun el cuidado que se ha puesto para obtenerlos. El color de estos cristales es un blanco de nieve cuando estan puros; tienen un olor particular, y recuerdan el del alcanfor ordinario. Esta sustancia se funde á una temperatura superior á 100°; estando el alcohol á 0,806 de densidad, le disuelve á 14°, apoderándose de la tercera parte de su peso; y saturando la disolucion á una temperatura mas elevada, cristaliza el esceso por el enfriamiento. Este cuerpo se volatiliza, pero sufriendo alteracion; porque si se trata de destilarle en una retorta, el producto que se obtiene pasa siempre al ácido y exhala un olor picante de ácido hidroclórico, lo que indica una descomposicion parcial.

M. Oppermann ha demostrado que descomponiendo por la cal el alcanfor artificial, se trasforma en cloruro de calcio y en agua, quedando su hidrógeno carbonado en libertad. Este esperimento tiene muy buen éxito, destilando con rapidez en el baño de aceite una mezcla de alcanfor artificial, y de dos ó tres veces su peso de cal viva. El producto que se obtiene se mezcla con la cal, y se le destila de la misma manera 5 ó 6 veces. Por último, se obtienen los tres cuartos del peso del alcanfor que se ha empleado, bajo la forma de un aceite incoloro, que ofrece la misma composicion que la esencia de trementina.

Para purgarla de una pequeña cantidad de alcanfor artificial que conserva obstinadamente, se la puede destilar sobre

la barita ó sobre una aleacion de potasio y de antimonio. Recogiendo separadamente los primeros productos, se obtiene definitivamente un aceite claro, que se asemeja á la esencia de trementina por su composicion elemental, por la densidad de su vapor y por casi todas sus propiedades; pero que se trasforma en masa bajo la influencia del ácido hidroclórico, sin dejar resíduo líquido. Esta es la base del alcanfor artificial desprendida del otro aceite que le acompaña en la esencia comun.

Cuando se hace pasar ácido hidroclórico á la esencia de trementina, con independencia de la materia que acabo de describir, se produce efectivamente una combinacion líquida que desprende vapores, que es mas ligera que el agua, y á la cual este líquido no puede privar de su ácido. Esta sustancia posee un olor particular muy picante. Por la destilacion produce desde luego gas hidroclórico, que queda simplemente disuelto en ella; despues algunas gotas de un aceite espeso, y por último un aceite amarillo claro, que pasa por la misma combinacion. En la retorta queda una sustancia que se asemeja á la pez, y que parece ser el producto de una alteracion de la materia. Tratando la combinacion líquida por el carbonato de sosa, se apodera este del ácido, y la combinacion queda incolora y mas ligera.

El estudio de esta sustancia deja todavía mucho que desear, no habiendo practicado todavía su análisis. Este análisis ofrecerá alguna dificultad, porque este producto debe consistir en una combinacion líquida á la temperatura ordinaria, que contiene alcanfor artificial sólido, que será muy dificil separar de una manera absoluta.

3293. *Hidrato de esencia de trementina.* Nos parece que debe distinguirse con este nombre una sustancia percibi-

da y estudiada por un gran número de químicos, pero que sobre la cual nos faltan, sin embargo, unos datos exactos, como vamos á ver en lo sucesivo.

Geoffroy habia obtenido por la destilacion del aceite de trementina un sublimado cristalino. Tingry habia notado que este aceite, abandonado á sí mismo en los frascos, guarnecia sus paredes de cristales en forma de agujas. Los Sres. Bowenot y Persoz han obtenido por su parte unos cristales esponiendo la esencia á 17º bajo 0. Es de presumir que los cristales obtenidos en los dos primeros casos son idénticos, y que los últimos constituyen un producto distinto sobre el cual no tenemos datos.

Es cierto que la esencia de trementina húmeda, abandonada á sí misma, produce unos cristales que se desenvuelven en cada punto del vaso, que se halla ocupado por una gota de agua. Estos son los que Tingry habia observado, y que se encuentran en casi todos los frascos que se hallan ocupados mucho tiempo por la esencia de trementina. Yo he podido seguir los progresos de su formacion en un balon que contenia esencia de trementina y agua, y he observado que cada gota de agua se convertia al cabo de algunos dias en un grupo de cristales.

Tambien es muy cierto que destilando la esencia vieja con el agua, se obtiene un líquido acuoso que contiene á este producto en mas ó menos cantidad.

Por último, es de presumir que esta materia se desenvuelva en otros aceites esenciales, tales como el aceite de albahaca y el de cardamomo, como se verá mas adelante.

Hé aquí las propiedades que se atribuyen á esta sustancia. El hidráto de esencia de trementina es incoloro, insípido é inodoro. Cristaliza en prismas romboidales de 84 y 96º. Es-

los prismas forman ordinariamente unos grupos en estrellas. Esta sustancia es mas pesada que el agua; poniéndola sobre las ascuas se funde y volatiliza en forma de un humo blanco, espeso y de un olor resinoso. Se funde hácia los 150°, y se sublima hácia los 155; estos dos puntos parece que estan mal determinados. Exige 200 partes de agua fria para disolverse, pero en 22 partes de agua hirviendo verifica su disolucion y cristaliza por el enfriamiento del licor. El alcohol la disuelve; el agua la precipita de esta disolucion; el eter la disuelve tambien; lo mismo se verifica con el aceite de trementina hirviendo, pero este la retiene en frio; el aceite de amapola la disuelve por medio del calor, mas por el enfriamiento la deja cristalizar.

El ácido sulfúrico concentrado la disuelve, se colora en rojo, y toma un olor de almizcle; el agua la precipita de esta disolucion. El ácido nítrico concentrado la disuelve en frio y la descompone en caliente; el ácido acético la disuelve con mucha facilidad aun en frio. Parece que existe en disolucion, á favor de este ácido, en el agua que se destila con la esencia de trementina: el ácido hidroclórico la disuelve en caliente.

Cuando se la destila con el ácido fosfórico, que tiene la consistencia de jarabe, se obtiene agua y un aceite fluido que posee un olor de alcanfor. Es probable que el ácido se apodere del agua, y que el aceite de trementina quede en libertad.

Todas las propiedades de este cuerpo convienen con el análisis que á M. Peligot y á mí nos obliga á considerar á esta sustancia como á un hidrato de esencia de trementina. Este análisis, practicado sobre los cristales que se depositan espontáneamente en la esencia de trementina, en la de alba-

haca y en la esencia de *cardomomum minus*, ha dado los mismos resultados, á saber:

C^{40}.	1530,4	63,6
H^{44}. . . .	275,0	11,4
O^{6}.	600,0	25,0
	2405,4	100,0

Es decir, $C^{40} H^{32} + H^{12} O^{6}$.

No teniendo, á la verdad, una cantidad de estas tres materias suficiente para estudiarlas, no nos hemos podido asegurar que sean idénticas, á pesar que esto nos parezca muy probable. Pero podemos asegurar al menos que si no son idénticas, son isoméricas. En todo caso, la fórmula de que se trata será la del hidrato de trementina mas comun.

Una sustancia que se forma por el simple concurso del agua y del aceite de trementina, debe encontrarse en una multitud de ocasiones. Las resinas presentarán, sin duda alguna, unas cantidades mas ó menos notables cuando se las haya estudiado mejor.

Queda por examinar el producto que se deposita de las esencias de trementina enfriadas á una temperatura muy baja.

3294. *Colofana.* Cuando se somete la trementina á una destilacion moderada, se obtiene aceite volátil y un resíduo resinoso, al cual se ha dado el nombre de colofana. Esta materia tiene por composicion $C^{80} H^{64} O^{4}$, es decir, que se representa por la esencia de trementina oxigenada. Sin embargo, no será necesario que se presente un producto homo-

géneo, porque segun M. Unverdorben, la colofana puede dividirse en dos resinas ácidas distintas.

Para separarlas se trata la colofana por el alcohol frio á 0,72 de densidad, hasta que desaparezca en este disolvente.

El resíduo insoluble, tratado por el alcohol hirviendo, se disuelve en él enteramente y cristaliza por el enfriamiento: este es el ácido sílbico.

La porcion disuelta por el alcohol frio precipita por una disolucion alcohólica de acetato de cobre; produce una sal que es el pinato de cobre, de donde se estrae el ácido pínico por medio de un ácido cualquiera.

El ácido sílbico y el pínico constituyen la mayor parte de la colofana. Sin embargo, tambien se encuentran señales de una resina indiferente, soluble en el alcohol frio, pero que el acetato de cobre no puede precipitar.

El ácido sílbico es incoloro, cristaliza en prismas romboidales terminados por cuatro caras; son ordinariamente tan largos que parecen unas tablas. Se funden á una temperatura superior á 100°. El agua no le disuelve, pero el alcohol y el eter le disuelven con facilidad. El alcohol á 0,72 de densidad é hirviendo disuelve la tercera parte de su peso de este ácido, pero la abandona en gran parte por el enfriamiento bajo la forma cristalizada. El agua le precipita de sus disoluciones alcohólicas. Los aceites volátiles ó grasos le disuelven en todas proporciones.

El ácido sulfúrico concentrado le disuelve, y el agua le precipita de esta disolucion; pero segun M. Unverdorben, el precipitado posee las propiedades del ácido pínico. El ácido nítrico le convierte en otro ácido resinoso.

Los silbátos de potasa, de sosa y de amoniaco son solubles en el agua. Los de otras bases no se disuelven en este líqui-

do; pero el eter y aun el alcohol los disuelve muchas veces. El silbato de magnesia, en particular, es soluble en el alcohol.

El ácido sílbico posee la misma composicion que la colofana; puede considerarse como un óxido de esencia de trementina, cuya fórmula está representada por:

C^{80}. . . .	3060,8	79,28
H^{64}. . . .	400,0	10,36
O^{4}. . . .	400,0	10,36
	3860,8	100,00

La disoluciou del ácido sílbico en el alcohol no se enturbia por el amoniaco líquido. Este álcali la disuelve fácilmente despues de haber sido precipitado por el agua de su disolucion alcohólica. La potasa obra del mismo modo, á menos que no se ponga en esceso, y entonces precipite un subsilbato de potasa, combinacion poco soluble en un esceso de base.

Cuando se pone en contacto el ácido sílbico disuelto en el alcohol con una disolucion alcohólica de nitrato de plata, no se forma ningun precipitado; pero si se añade un poco de amoniaco al licor, se obtiene un precipitado blanco, pulverulento, soluble en el alcohol y soluble tambien en un esceso de amoniaco; este es el silbato de plata.

La disolucion alcohólica de ácido sílbico produce un precipitado cuando se la mezcla con una disolucion igualmente alcohólica de acetato de plomo. Se puede purificar el producto lavándole muchas veces en alcohol, porque no es soluble en este líquido. Este producto es un silbato de plomo que está

bajo la forma de un polvo blanco sin cristalizar, y que se funde á un calor suave como una resina.

Los silbatos de plata y de plomo poseen, segun M. Rose, la misma composicion ; el ácido contiene cuatro veces mas oxígeno que la base; su fórmula es pues:

$$C^{80} H^{64} O^{4} + RO.$$

El ácido pínico se asemeja enteramente á la colofana. Se disuelve en el alcohol, en el eter, en los aceites grasos ó volátiles, pero de ninguna manera en el agua. Sus disoluciones se alteran al aire, porque parece que el ácido adquiere mayor grado de oxidacion.

Los pinatos de potasa, de sosa y de amoniaco se disuelven en el agua, pero se separan de ella por la adicion de una sal alcalina cualquiera.

Los pinatos de las otras bases son insolubles en el agua; muchas veces lo son tambien en el alcohol, pero otras muchas se disuelven en el eter.

Segun M. H. Rose, el ácido pínico es absolutamente isomérico con el ácido sílbico, y se representa como él por $C^{80} H^{64} O^{4}$.

Es de presumir que estos dos ácidos resulten de la oxidacion espontánea de los dos aceites que componen la esencia de trementina comun. Sin embargo, sería necesario unos esperimentos exactos para demostrarlo.

CAPITULO XVIII.

SALES *amoniacales*, *y amidos formados por los ácidos amoniacales.*

3295. Las diversas combinaciones que el amoniaco constituye al unirse con los ácidos, han escitado siempre el interés de los químicos, y este interés se ha aumentado todavía mas en estos últimos tiempos por causa de la incontestable analogía que existe entre estos compuestos y las materias etéreas, cuya historia acabamos de leer.

El amoniaco juega, como se sabe, el papel de una base enérgica susceptible de rivalizar con las bases alcalinas, y ocupa al poco mas ó menos el mismo rango que la magnesia en el orden con que tienden á unirse los ácidos. Para reemplazar una cantidad de base que contiene un átomo de oxígeno, se necesitan 4 volúmenes de amoniaco. Su equivalente está representado por:

2 at. azoe.	177,02	82,53
6 at. hidrógeno. . .	37,50	17,47
1 at. amoniaco. . . .	214,52	100,00

Llamando átomo á la cantidad de este cuerpo que satura la misma cantidad de ácido que un átomo de potasa.

Todos los hidrácidos se combinan con el amoniaco seco y resultan ordinariamente unos compuestos formados de volúmenes iguales de estos dos gases. Estos compuestos son todos volátiles sin descomponerse, y al mismo tiempo anhidros,

Todos son solubles, y se encuentran fácilmente en sus disoluciones los caractéres mas delicados del ácido que los ha ocasionado: esto los distingue de los éteres propiamente dichos.

Los ácidos oxigenados secos no se combinan con el amoniaco sin hacerle esperimentar una profunda alteracion, y sin sufrir ellos mismos una modificacion evidente que origina unos compuestos análogos á los amidos. Mas adelante se examinarán estos fenómenos con relacion á los ácidos sulfúrico y sulfuroso.

Los ácidos oxigenados bajo la influencia del agua se combinan con el amoniaco, y constituyen de esta manera unas sales que son siempre hidratadas, si se atiende al menos á las pruebas tanteadas hasta aquí sobre estos compuestos.

Se pueden, por lo tanto, presentar de la manera siguiente las combinaciones que acabamos de indicar.

Hidroclorato de amoniaco.	$Ch^2 H^2, Az^2 H^6$.
Sulfato anhidro. . . .	$S O^3, Az^2 H^6$.
Sulfato hidratado. . . .	$S O^3, Az^2 H^6, H^2 O$.

El sulfato anhidro posee tales propiedades, que se puede preferir con razon una fórmula análoga á la de un amido hidratado.

$$S O^2, Az_2 H_4, H^2 O.$$

Las combinaciones amoniacales, así como la de los carburos de hidrógeno que ya se han estudiado, se dejan representar por unas fórmulas de una forma general. Cuatro volúmenes de estas bases hidrogenadas reemplazan siempre á un átomo de potasa, como ya se ha visto.

3296. Este es, sin embargo, el caso de hacer sobresalir una teoría propuesta en otro tiempo por M. Ampére, al presentar las combinaciones singulares que se han descrito bajo los nombres de hidruros amoniacales, de mercurio, ó de potasio y de mercurio. Estos compuestos, que con tanto motivo se han comparado á las aleaciones, contendrán, segun M. Ampére una especie de metal formado de dos volúmenes de azoe por ocho volúmenes de hidrógeno.

Nada impide clasificar semejante compuesto al lado de los metales, cuando se coloca ya el cianuro al lado del cloro y de los otros cuerpos no metálicos análogos.

Admitida esta base se tendrá la série siguiente:

$Az^2 H^4$ cuerpos análogos al cloro que existen en los amidos.

$Az^2 H^6$ amoniaco.

$Az^2 H^8$ cuerpos análogos á los metales. Ammonium.

$Az^2 H^8 O$ protóxido de ammonium.

$Az^2 H^8, Ch^2$ hidroclorato de amoniaco, ó mas bien cloruro de ammonium.

$Az^2 H^8 O, S O^3$ sulfato de amoniaco, ó mas bien sulfato de protóxido de ammonium.

Y así sucesivamente para las diversas sales de amoniaco conocidas.

Con respecto á la combinacion que se forma entre el ácido sulfúrico anhidro, por ejemplo, y el amoniaco, será preciso considerarla como un amido.

Hé aquí las ventajas principales de esta teoría, en lo que yo las puedo apreciar.

Por ellas se esplica la formacion de las amalgamas tan notables que han dado la primera idea para formarla.

Hace desaparecer á los hidroclorato, hidroiodatos y á otras

sales de amoniaco análogas, cuya existencia embaraza la teoría de los cloruros, ioduros, etc.

Dá una sencillez perfecta á las fórmulas de los cloruros dobles, ioduros dobles y otros compuestos análogos que contienen otras combinaciones amoniacales, mientras que en la otra teoría estas fórmulas son muy complicadas y de una forma inusitada.

Por ella se esplica bien el papel básico del amoniaco, puesto que no es el que juega el papel de base, sino un óxido que se produce por la union del amoniaco y del agua. Este óxido viene á ser, por lo tanto, comparable á la potasa ó á la sosa.

Esta teoría esplica mejor el isomorfismo de las sales amoniacales con las combinaciones análogas del potasio y del sodio; porque el amonio reemplaza en un todo al potasio, por ejemplo, y el óxido de amonio á la potasa.

Hé aquí ahora sus inconvenientes:

La teoría está fundada sobre la existencia de una combinacion Az 2, H 8, que no ha sido aislada, y sobre la existencia de un óxido de ammonium, $Az^2 H^8 O^2$, que nos es enteramente desconocido, á pesar que el amoniaco y el agua le puedan producir combinándose, y que se hayan puesto estos dos cuerpos en contacto en las circunstancias mas favorables para la combinacion.

Conduce á suponer la existencia de un gran número de combinaciones desconocidas que reemplazarán á todos los compuestos hidrogenados conocidos, en los productos que estos forman uniéndose á los ácidos.

Obliga, pues, á que se admitan un gran número de carburos de hidrógeno hipotéticos, como jugando el papel de metales, cosa posible, pero dificil de admitir sin prueba.

Así, como ya hemos indicado, la teoría de los éteres y la de las combinaciones amoniacales se hallan tan estrechamente ligadas, que se decidirán probablemente la una por la otra. Los que atribuyen el papel de base al eter sulfúrico, admitirán el óxido de ammonium; los que consideran al amoniaco como una base, deben atribuir el mismo papel al hidrógeno carbonado y á sus análogos. Demostrando que las dos teorías son admisibles, hemos dado una justa idea del estado de la cuestion; prefiriendo el último punto de vista, hemos seguido la opinion general.

Los químicos que han fijado su atencion sobre la filosofía de la ciencia, han sido todos atacados por dificultades que la historia del amoniaco vuelve á renacer, y han buscado hace mucho tiempo el descubrir en ella algun radical metálico á fin de hacer pasar este cuerpo á la gran familia de los óxidos.

Despues de las inútiles tentativas de Davy y de M. Berzelius, practicadas hace 20 años, se ha vuelto á la primera idea, que consiste en considerar al amoniaco como jugando el papel de base por sí mismo. Esta discusion casi olvidada se encuentra renovada por su conexion con la teoría de los éteres.

Es imposible desconocer las ventajas de este punto de vista, que reduciria á todas estas combinaciones tan diversas á las leyes conocidas que rigen á los óxidos metálicos. Por esta causa no será de admirar que en muchas ocasiones, á pesar de los motivos que me han conducido á adoptar la opinion contraria, me incline hácia esta.

Por otra parte, sin embargo, no se presenta como un hecho aislado el atribuir al amoniaco el papel de una base alcalina. Se advierte en él la consecuencia de un principio que no es menos estenso que el precedente, ni menos digno de atencion. No es natural admitir, en efecto, que el hidrógeno al

unirse á los cuerpos simples pueda constituir ya unos ácidos, ya unas bases, segun que sus propiedades predominen ó sucumban en presencia del elemento antagonista? Si la teoría del ammonium hubiera estado generalmente admitida, se hubiera atribuido al eter sulfúrico y á sus análogos el papel de base. En la reunion de los fenómenos conocidos, solo los que se refieren á la teoría de las sustituciones son los que no se pueden esplicar sino en una sola hipótesis, que es la que se halla admitida en esta obra. Hé aquí, si no me engaño, el estado de la cuestion en el momento en que escribo estas líneas. Como en todas las épocas de transicion en las ciencias, los numerosos hechos estudiados despues de algunos años, en vez de aclarar la cuestion que ha hecho nacer las primeras dificultades, han aumentado por el contrario nuestras dudas, prolongando el círculo de la discusion.

Dejando á un lado estas hipótesis, atenderemos aquí solamente á la espresion pura y sencilla de los hechos hasta que la esperiencia haya decidido la verdad.

3297. Los caractéres generales de las sales amoniacales merecen alguna atencion, porque son muy análogos á los de las sales de potasa y de sosa, aunque su composicion los aproxima mucho á los éteres, que tanto difieren de ella por sus propiedades.

Todas estas sales son solubles, incoloras, de un sabor picante. Todas son sólidas, á escepcion del fluoborato básico; son neutras, alcalinas ó ácidas, segun las proporciones de ácido y de base. Las sales básicas tienen por lo comun un olor amoniacal.

Muchas de entre ellas, y particularmente las que contienen á los ácidos gaseosos, se volatilizan sin alteracion. Las que contienen á los ácidos oxigenados y estables se descom-

ponen por el calor, suministrando diversos productos, entre los cuales es necesario buscar á los amidos.

El cloro, descomponiendo siempre á la base, forma cloruro de azoe ó desprende al azoe de la sal.

La amalgama de potasio produce con todas estas sales al hidruro amoniacal ya estudiado.

Las bases de la primera seccion desprenden al amoniaco en frio. La magnesia produce este efecto de una manera parcial, y lo mismo sucede con los óxidos de zinc, de cobre, de niquel, de cobalto, y en general con los óxidos que forman las sales dobles con el amoniaco.

En las sales amoniacales se encuentra el ácido con todos sus caractéres. Así, el hidroclorato precipita á las sales de plata, y posee todas las propiedades de los cloruros disueltos; el sulfato precipita las sales de barita, y se asemeja enteramente á los sulfatos metálicos solubles, etc.

Se puede, por lo tanto, establecer de una manera cierta, que en esta clase de sales la base y el ácido obedecen con facilidad y prontitud á las leyes que rigen las reacciones de los ácidos, de las bases ó de las sales sobre las sales, es decir, á las leyes tan fecundas sentadas por Bertolle.

Los éteres compuestos, por el contrario, resisten á estas reacciones, como si una afinidad demasiado enérgica retuviera sus moléculas combinadas, y fuera necesario hacer concurrir á la accion del tiempo con la de los reactivos ordinarios para determinar su separacion.

Vamos á estudiar ahora los principales caractéres de las especies mas importantes de este género de sales.

2398. *Hidroclorato de amoniaco.* Esta sal se distingue tambien bajo el nombre de sal amoniaco y de muriato de amoniaco.

Esta sal hace mucho tiempo que se ha empleado esclusivamente para obtener casi todas las combinaciones de amoniaco. Ademas posee algunos usos industriales que la han hecho adquirir una grande importancia. En otro tiempo venia de Egipto toda cuanta se consumia ; en la actualidad se ejecuta su fabricacion en todos los paises.

En Egipto, donde el combustible ordinario es tan raro, se emplea para reemplazarle el escremento de los camellos. La combustion de este escremento suministra un ollin que adhiere á las paredes de las chimeneas, y que se recoje para estraer de él en seguida por sublimacion la sal de amoniaco.

En la actualidad se prepara el hidroclorato de amoniaco en Europa, por medio de la destilacion de las materias animales que suministran todas durante su descomposicion por el calor, una gran cantidad de amoniaco en estado de carbonato ó de acetato. El detalle de los procedimientos que se emplea para la preparacion en grande, de esta sal se hallará en el último volúmen de esta obra; aquí solo haré de ella una descricion sucinta.

Para preparar al hidroclorato de amoniaco, se destilan los huesos ú otros despojos animales en una retorta de fundicion. Se recoge en los recipientes un licor moreno, que contiene mucho carbonato de amoniaco y aceite empirreumático. Se filtra este licor al través de una capa de yeso, reducida á polvo, de aqui resulta una doble descomposicion. El carbonato de amoniaco se cambia en sulfato de amoniaco, y el sulfato de cál, en carbonato de cal insoluble. Esta descomposicion se verifica muy bien á pesar de la poca solubilidad del sulfato de cal, y se comprende bien que presenta una economía real en todos los paises en que se encuentra el yeso con abundancia. Donde no se encuentra el yeso se emplea el sulfato

de hierro. En uno y otro caso se obtiene despues de la filtracion una disolucion de sulfato de amoniaco. Se concentra el licor y se le añade la sal marina. Continuando la evaporacion la sal marina y el sulfato de amoniaco se descomponen mútuamente, y por la concentracion de los licores se recoge el sulfato de sosa que se precipita en razon de su menor solubilidad, y queda disuelto en el agua madre el hidroclorato de amoniaco; este se evapora para hacerle cristalizar; se le purifica por nuevas cristalizaciones y se le sublima.

Tambien se obtiene sal amoniaco de las aguas que se recogen en la destilacion del carbon de piedra, para estraer el gas del alumbrado ó el cokc. Estas aguas contienen carbonato de amoniaco que se descompone directamente por medio del ácido hidroclórico. De esta manera se obtiene á la primera vez hidroclorato de amoniaco. Tambien se puede preparar esta sal, por medio de la orina podrida que contiene mucho carbonato de amoniaco que proviene de la destruccion de la urea.

Por último, la sal amoniaco se encuentra en la naturaleza bien sea en las cercanías de los volcanes bien en las endiduras de ciertas minas de ulla en combustion.

Esta sal se encuentra ordinariamente en el comercio, bajo la forma de papenes hemisféricos obtenidos por sublimacion. Estos panes son compactos; pesados, ofrecen una fractura fibrosa y son semitrasparentes. Su blancura varia segun su precio.

Esta sal posee cierta flexibilidad, que la hace resistir al mazo cuando se trata de reducirla á polvo.

La forma primitiva del hidroclorato de amoniaco es el octaedro. Se le obtiene generalmente cuando la sal cristaliza por la via húmeda en aglomeraciones, que ofrecen el aspecto

de las hojas del elecho ó de las barbas de las plumas. Por sublimacion se la puede condensar en cristales cúbicos separados. Cuando cristaliza en la orina podrida se la obtiene en cubos. En el agua pura se presenta siempre bajo la forma octaédrica, cuando esta forma es determinable.

El sabor de la sal amoniaco es acre y picante. Su pesantez específica es de 1.45 se disuelve en 2,72, de agua fria y en su propio peso de agua hirviendo. Es delicuescente en el aire saturado de humedad, es soluble en el alcohol, se volatiliza sin descomponerse y ofrece la particularidad de destilarse sin esperimentar fusion aparente.

Esta sal está formada de:

4 vol. ácido hidroclórico. . .	455,14	67,67
4 vol. amoniaco. . . .	214,52	32,33
	669,66	100,00

Lo que se prueba facilmente mezclando debajo del mercurio unos volúmenes iguales de estos dos gases.

Entonces desaparecen completamente, y resulta de la combinacion sal amoniaco que adhiere á las paredes del vaso en que se practica la mezcla.

La sal amoniaco se emplea para limpiar la superficie de ciertos metales, y particularmente el cobre cuando se quiere estañar este metal. Se emplea tambien para la fabricacion de las diversas sales amoniacales puras

Se hace uso de esta sal para precipitar el platino de su disolucion en el agua regia. Destilándola con la cal viva se obtiene el amoniaco. Entra en la composicion de un lodo es-

celente que se emplea muchas veces en las artes para las calderas, y para los tubos de hierro.

3299. *Hidrobromato de amoniaco.* El gas ácido hidrobrómico se une en volúmenes iguales con los gases amoniacales; resulta de esto una combinacion salina, que se puede tambien obtener combinando el ácido hidrobrómico con el amoniaco líquido. Tambien se la obtiene descomponiendo por el bromo el amoniaco gaseoso ó disuelto en el agua.

El hidroclorato de amoniaco es sólido y blanco; espuesto en el estado húmedo al contacto del aire, adquiere un color algo amarillo y se hace alcalino. Cristaliza bajo la forma de prismas largos y se sublima sin alteracion.

Esta sal contiene:

4 vol. ácido hidroclórico. .	990,80	82,27
4 vol. amoniaco. . . .	214,52	17,73
	1205,32	100,00

3300. Hidroiodato de amoniaco. Esta sal resulta de la combinacion de volúmenes iguales de gas amoniaco, y de ácido hidroclórico.

El medio mas directo de obtenerle, consiste en poner en contacto ácido hidroclórico líquido y amoniaco cáustico, y en evaporar la disolucion neutra. Esta sal cristaliza en cubos y atrae cuando está seca la humedad del aire.

Cuando se abandona al aire una disolucion concentrada de esta sal, adquiere un color pardo subido y el licor se carga de amoniaco libre. El hidroiodato de amoniaco disuelve por otra parte como el ioduro de potasio una cantidad bastante grande de iodo.

Esta sal contiene:

4 vol. ácido hidroclórico. .	1591,99	88,13
4 vol. amoniaco.	214,52	11,87
	1806,51	100,00

3301. *Hidrofluatos de amoniaco.* La sal neutra se produce cuando se destila una mezcla compuesta de una parte de sal amoniaco y de dos ó cuatro de floruro de sodio, ambas en el estado de polvo fino. Entonces se forma cloruro de sodio é hidrofluato de amoniaco, que es mas volátil que el hidroclorato. M. Berzelius emplea para hacer esta operacion un crisol de platino formado por una cubierta cóncava, cuya cavidad está llena de agua: esta debe reemplazarse á medidaque se evapora en el curso de la operacion.

Calentándola con mucha suavidad puede obtenerse esta sal esenta de hidroclorato de amoniaco.

El hidrofluato neutro, cuando está seco se conserva bien al aire; aunque muy soluble en el agua no es delicuescente.

A una temperatura poco elevada, entra en fusion, deja desprender amoniaco y se volatiliza bajo la forma de humos blancos muy espesos, que tienen la reaccion ácida. Esta sal corroe al vidrio con una energia muy grande.

El hidrofluato de amoniaco neutro y seco absorve cierta cantidad de gas amoniaco que se desprende, cuando se calienta el nuevo producto.

La sal ácida se prepara vertiendo amoniaco dilatado en agua en el ácido hidroclórico hasta que el licor sea neutro y evaporando la disolucion á un calor moderado en un vaso de

platino ó de plata; por este medio, se desprende una porcion de amoniaco, y se forma una sal ácida que toma cierto grado de concentracion, trasformándose en una masa cristalina granujienta. Puede conservarse en el aire seco; pero á la temperatura ordinaria adquiere inmediatamente la delicuescencia.

3302. *Hidrosulfato de amoniaco.* El hidrosulfato de amoniaco se obtiene por la via seca, poniendo en contacto, á una temperatura, el gas amoniaco, y el ácido hidrosulfúrico desecados. Para hacer esta operacion se hace llegar al fondo de un frasco de cuello largo y rodeado de hielo dos tubos, de los cuales el uno desprende gas amoniaco desecado, por medio de la potasa cáustica, y el otro gas hidrosulfúrico igualmente seco. Estos dos tubos atraviesan el tapon del frasco. Un tercer tubo dá salida á los gases que escapan á la combustion, y se introduce en el mercurio, á fin de evitar la entrada del aire.

Cuando se quiere obtener el hidrosulfato de amoniaco muy bueno, es necesario llenar primeramente el aparato de gas hidrógeno. Desde que los gases se encuentran en contacto se combinan y producen unos cristales trasparentes que son ordinariamente blancos y algunas veces un poco amarillentos. Estos cristales guarnecen las paredes del frasco. Cuando se considera como terminada la produccion, se desmonta el aparato y se cierra con prontitud el frasco por medio de un tapon esmerilado. Es necesario tener cuidado con evitar á la vez el contacto del aire y el de la humedad, porque la sal es muy hábida de agua y se descompone prontamente por el oxígeno del aire.

Estos cristales son muy volátiles; en el mismo frasco cambian de sitio muchas veces, y se depositan en otro lado se-

gun que el vidrio es afectado por las corrientes de aire mas ó menos calientes.

Cuando se quiere obtener una disolucion de hidrosulfato de amoniaco basta hacer pasar ácido hidrosulfúrico al través de una disolucion concentrada de amoniaco cáustico.

Por este medio se obtiene un liquido incoloro, que desprende un olor muy fuerte de hidrógeno sulfurado y que se emplea con frecuencia en los laboratorios, como reactivo. Espuesto al aire, absorve el oxígeno, se hace alcalino y toma un color amarillo mas ó menos subido, porque una porcion de azufre queda en libertad y se forma una combinacion análoga al polisulfuro de potasio.

El hidrosulfato de amoniaco está formado de dos volúmenes de ácido hidrosulfúrico, y de cuatro volúmenes de amoniaco.

3303. *Licor humeante de Boyle ó hidrosulfato de amoniaco polisulfurado.* Este cuerpo, que puede considerarse como hidrosulfato de amoniaco que contiene al amoniaco en disolucion, se prepara destilando una mezcla de una parte de cal, una parte de sal amoniaco y media de azufre. La operacion se practica en una retortorta de arcilla ó de vidrio, á la cual se adapta una alargadera que se introduce en un pequeño recipiente tubulado bien seco, cuya tubuladura está provista de un tubo muy largo que va á parar debajo de la chimenea para perder los gases. La retorta se calienta de manera que llegue al poco mas ó menos al grado rojo. Al momento se forma un licor amarillento, muy volátil, que pasa al balon que se enfria con cuidado y en el cual se condensa. A esta sal se la conoce con el nombre de licor humeante de Boyle.

Cuando se halla al aire libre esparce efectivamente muchos vapores. En una campana de gas oxígeno se conduce co-

mo en el aire; pero apenas despide vapores en una campana llena de hidrógeno ó de azoe. Esta sal es muy volátil y exhala un olor insoportable de huevos podridos.

Cuando se la añaden cerca de su peso de azufre en flores y se agita la mezcla, el azufre se disuelve en su mayor parte; el licor adquiere un color moreno, se espesa y pierde mucho de su volatilidad; entonces constituye un hidrosulfato de amoniaco persulfurado.

La formacion del licor de Boyle ha sido estudiada por M. Gay-Lussac; este químico ha hecho ver que en el curso de la operacion, no se desprende azoe, sino amoniaco puro é hidrosulfato de amoniaco. El resíduo consiste en cloruro, y sulfuro de calcio y en sulfato de cal, sin presentar ninguna señal de sulfito ó de hiposulfito, lo que no debe sorprender siendo la temperatura necesaria, para producir al licor humeante suficiente para trasformar á estas últimas sales en sulfato y en sulfuro.

El hidrógeno del ácido hidrosulfúrico que entra en la composicion del licor no puede provenir sino del ácido hidroclórico de la sal amoniaco ó del agua que se forma al pasar al estado de cloruro de calcio. Se concibe en efecto, que el agua formada desde luego por la combinacion de este último ácido con la cal á una baja temperatura, puede reaccionar en seguida sobre la mezcla de azufre y de cal, y producir sulfato de cal y ácido hidrosulfúrico. Se puede efectivamente reemplazar al hidroclorato de amoniaco por cualquiera otra sal de amoniaco, con tal que esté hidratada, ó si no lo está que se haga intervenir la accion del agua. Por este medio se obtiene siempre un licor idéntico al licor humeante de Boyle.

En el estado de duda en que estamos todavia sobre la teoria de las sales amoniacales, es necesario no despreciar

ningun medio que pueda aclararla en algun tanto. Seria pues muy interesante ensayar un análisis del licor de Boyle, porque no conocemos á punto fijo la naturaleza de este producto.

Este licor ha gozado de alguna celebridad, como tinta simpática. Escribiendo con una disolucion de acetato de plomo se producen unos caracteres incoloros, que se vuelven negros cuando se los pone en un vaso en que se ha metido algunas gotas del licor de Boyle. Este se esparce en vapores por el vaso y reacciona sobre la sal de plomo, por el hidrógeno sulfurado que contiene.

3304. *Clorato de amoniaco.* Se pueden emplear diversos procedimientos para obtener este compuesto; el mejor consiste en mezclar clorato de potasa en polvo fino con una disolucion de fluosilicato de amoniaco. El clorato se añade en pequeñas porciones, hasta que ya no se forme fluosilicato de potasa. Tambien se pueden pesar y mezclar las sales secas en las proporciones necesarias para que se descompongan recíprocamente, añadir despues agua y evaporar la disolucion á un calor suave.

Tambien se obtiene clorato de amoniaco saturando el ácido clórico por una disolucion de carbonato de amoniaco. Es necesario evaporar el licor con mucha lentitud para que no se volatilice el amoniaco.

Esta sal cristaliza en agujas desenvueltas muy solubles en el agua y en el alcohol. Su sabor es estremadamente picante, se sublima á una temperatura que apenas escede de 100°. Fulmina sobre un cuerpo caliente á la manera del nitrato de amoniaco, pero con una llama roja y á una temperatura que no parece tan elevada. La descomposicion de esta sal, tiende á producir agua, cloro y deutóxido de azoe. So-

metida poco á poco á la accion del fuego en una retorta se descompone repentinamente á cierta época y suministra un vapor rutilante que segun M. Vauquelin, no consiste en ácido nitroso; este vapor disuelto en el agua por la agitacion ha dejado un resíduo de gas azoe, mezclado con una pequeña cantidad de gas oxígeno ó de protóxido de azoe. Es evidente que el estudio de esta descomposicion debe practicarse de nuevo.

Esta sal está formada de:

1 at. ácido clórico. . .	942,65	73,47
1 at. amoniaco. . . .	214,52	17,68
2 at. agua.	112,50	8,85
	1269,67	100,00

Iodato de amoniaco. Esta sal se obtiene saturando por amoniaco al ácido iódico ó lo que viene á ser lo mismo á la disolucion de perclornro de iodo. Se presenta bajo la forma de pequeños cristales granujientos que detonan con silvido produciendo una débil luz de color de violeta y unos vapores de iodo, cuando se los proyecta sobre las ascuas ó sobre un cuerpo caliente. Este cuerpo hace esplosion cuando se le calienta en un tubo de vidrio.

Bromato de amoniaco. Esta sal no ha sido estudiada.

3305. *Sulfato de amoniaco.* El sulfato neutro se prepara en grande para la fabricacion de la sal amoniaco, se le obtiene bien sea saturando por el ácido sulfúrico al licor amoniacal que se recoge en la destilacion de las materias animales, bien haciendo pasar este mismo licor al través de los filtros del sulfato de cal. En uno y otro caso se obtiene agua

cargada de sulfato de amoniaco. Se concentra y se hace cristalizar esta disolucion que suministra sulfato de amoniaco impuro manchado por cierta cantidad de aceite empirreumático que proviene de la destilacion. Se deseca fuertemente esta sal á fin de volatilizar una parte de aceite empirreumático y hacer la otra parte menos soluble carbonizándola.

Si el calor está dirigido convenientemente no se altera el sulfato ni queda la menor cantidad de materia oleosa soluble; de suerte pue disolviendo este sulfato tostado y filtrado el licor, la disolucion es incolora y suministra por una concentracion suficiente sulfato de amoniaco puro.

Esta sal contiene :

1 at. ácido sulfúrico. . .	501,16	60,52
1 at. amoniaco. . .	214,52	25,90
2 at. agua. . . .	112,50	13,58
	828,18	100,00

El sulfato de amoniaco cristaliza bajo la forma de prismas de seis caras terminadas por unas pirámides de igual número de lados. Es soluble en dos partes de agua fria y en una de agua hirviendo; posee un sabor amargo muy picante; no se altera por el aire á la temperatura ordinaria pero espuesto á la accion de un aire caliente se eflorece. Bajo la influencia de una temperatura mas elevada pierde una parte de su amoniaco y pasa al estado de sulfato ácido. Calentándole mas, se desprende azoe, agua y un producto que suministra un sulfito que se evapora y condensa bajo la forma de un humoblanco. Es muy verosímil que en esta descomposicion se forme una

materia análoga á la que se describirá mas adelante bajo el nombre de sulfámido.

El sulfato de amoniaco se emplea algunas veces para reemplazar á la sal amoniaco en la preparacion del amoniaco líquido y del subcarbonato de amoniaco; combinándose con el sulfato de alúmina constituye uno de los alumbres que se espenden en el comercio.

Bisulfato de amoniaco. Esta sal es delicuescente y soluble en su peso de agua; posee un sabor acre y ácido. Cuando se la disuelve en el agua y neutraliza la disolucion por la potasa ó la sosa se obtienen sales dobles que cristalizan y que dejan por la calcinacion una sal ácida de potasa ó de sosa.

SULFAMIDO Ó SULFATO DE AMONIACO ANHIDRO.

3306. Este cuerpo que ha sido descubierto y estudiado recientemente por M. Enrique Rose, se prepara haciendo pasar gas amoniaco seco á un vaso que contiene ácido sulfúrico anhidro. Para obtener un producto uniforme y una composicion constante aconseja este químico que se haga llegar con mucha lentitud el gas amoniaco desecado por la potasa al vaso que contiene ácido sulfúrico anhidro. Es necesario enfriar sin cesar el vaso, y por otra parte que el ácido sulfúrico se halle depositado en él en capas delgadas. El sulfámido que se forma envuelve en efecto á las gotas demasiado gruesas de ácido sulfúrico anhidro y no permite ya al amoniaco el penetrarlas. Entonces se forma algunas veces un producto ácido, que ofrece el aspecto del vidrio ó de la goma arábiga. Es necesario moler con rapidez este cuerpo en un mortero de ágata y someterle de nuevo á la accion del gas amoniaco seco, si se desea obtener un producto neutro.

Este producto que yo distingo con el nombre de sulfámido, posee el aspecto de un polvo blanco ligero. Si no contiene un esceso de ácido, no atrae la humedad del aire ni se descompone, y por el contrario, adquiere la humedad y la delicuescencia, y se descompone enteramente cuando contiene un esceso notable de ácido.

El sulfámido se disuelve con mucha facilidad en el agua fria; su disolucion posee una reaccion neutra ó débilmente alcalina, y un sabor amargo como el de sulfato de amoniaco ordinario hidratado.

El sulfámido como el sulfato hidratado es insoluble en el alcohol; se le puede dejar en contacto algun tiempo con este disolvente sin que sufra alteracion. Si se añade á la disolucion del sulfámido aun en frio, una disolucion de potosa, se forma un desprendimiento de amoniaco. El carbonato de potasa disuelto produce el mismo efecto. Sin embargo, si se la muele con el carbonato de barita ó de cal bien secos, no se manifiesta ningun desprendimiento de amoniaco, como sucede con el sulfato hidratado: para obtener un desprendimiento es necesario mojar la mezcla.

Si se vierte ácido sulfúrico concentrado sobre el sulfámido, no se desprende ácido sulfuroso; si se le trata por un esceso de ácido sulfúrico á un calor suave, se le disuelve pero con dificultad, y se precipita de nuevo el licor despues del enfriamiento.

El sulfámido se descompone por el fuego, del mismo modo que el sulfato ordinario; se funde y trasforma desde luego en sulfato de ácido, despues produce sulfato y sulfito que cristalizan en el cuello de la retorta: al mismo tiempo se desprende amoniaco.

Aunque este cuerpo por su solubilidad en el agua, su mo-

do de obrar en el alcohol etc., se asemeja mucho al sulfato de amoniaco hidratado, difiere de él, sin embargo, en muchos casos hasta el punto de no poderle contar en el número de las sales, viéndonos obligados á considerarle como á un cuerpo separado.

Si se mezcla una disolucion de sulfámido con otra de una sal de barita, forma un precipitado de sulfato de barita; pero este precipitado aun despues de un reposo y una ebullicion prolongadas, no representa jamás la cantidad de ácido sulfúrico que se emplea para formar el sulfámido.

Las sales de cal y de estronciana, obran de una manera todavía mas pronunciada, y que permite el distinguir facilmente el sulfato de amoniaco ordinario.

Si en una disolucion concentrada de sulfámido se vierte una disolucion de cloruro de estroncio, no se forma ningun precipitado, mientras que el sulfato de amoniaco en las mismas circunstancias produce inmediatamente un precipitado abundante de sulfato de estronciana: una disolucion de cloruro de calcio se conduce de la misma manera; mas para obtener todo el ácido sulfúrico del sulfámido en el estado de sulfato de estronciana ó de cal, es necesario evaporar la mezcla hasta sequedad, tratar el resíduo por el ácido hidroclórico y secarle de nuevo.

El sulfámido puede conservarse mucho tiempo disuelto en el agua; aun se le puede cristalizar sin que sufra alteracion. Este cuerpo suministra unos cristales compuestos de agujas ó de hojitas muy diferentes de los cristales que produce el sulfato de amoniaco.

Al sulfámido en rigor, se le puede considerar de dos maneneras.

Nada impide ver en él una simple combinacion de ácido

sulfúrico y de amoniaco (SO_3, $Az^2 H^6$), y entonces su disolucion en el agua será una simple modificacion isomérica de la disolucion acuosa del sulfato de amoniaco ordinario.

Sin embargo, una analogía evidente conduce á considerarle como á un cuerpo de la familia de los amidos, que será al sulfato de amoniaco hidratado, lo que el oxámido es al oxalato de amoniaco. Es necesario notar, sin embargo, que este nuevo amido contiene agua, pero se sabe que la presencia de el agua no hace imposible la existencia de estos compuestos; me parece conveniente el considerar á este compuesto como á un ácido, representado por la fórmula

$$SO^3, Az^2 H^4, H^2 O.$$

3307. *Hiposulfato de amoniaco.* Este cuerpo se prepara descomponiendo el hiposulfato de manganeso por el hidrosulfato de amoniaco. Esta sal cristaliza en prismas muy solubles en el agua é inalterables, por la accion del aire. Estos cristales se disuelven á 16° en 0,79 partes de agua.

Sulfito de amoniaco. Este posee un sabor fresco y picante. Espuesto al aire absorve cierta cantidad de oxígeno, y pasa rápidamente al estado de sulfato de amoniaco. Esta trasformacion se verifica igualmente con mucha rapidez cuando está disuelto en el agua. Calentándole fuera del contacto del aire en un vaso destilatorio, se descompone en agua, amoniaco y sulfito ácido, que viene á quedar adherido al cuello del vaso. Estudiando los resultados de esta reaccion, es probable que se hallarán en sus productos cierta cantidad de sulfímido. Esta sal se disuelve en su peso de agua fria y en una cantidad mas pequeña de agua hirviendo. Al disolverse produce un frio bastante considerable.

Se la prepara haciendo pasar gas ácido sulfuroso á una disolucion de amoniaco cáustico.

Sulfimido ó Sulfito de amoniaco anhidro.

3308. Las primeras nociones sobre este cuerpo, son debidas á M. Docbereiner, que le obtuvo bajo la forma de una masa sólida, de un color pardo claro, que le pareció se convertia en sulfito de amoniaco incoloro cuando se le ponia en presencia del agua.

M. Enrique Rose ha sometido recientemente este cuerpo á un exámen detenido. Combinando el ácido sulfuroso y el amoniaco seco, se obtiene una masa untuosa, de un color rojo que tira al amarillo. Cuando se emplea un esceso de amoniaco se deposita sobre las paredes del vaso, bajo la forma de cristales estrellados de un color rojo, que se producen sobre todo, bajo la influencia de cierto enfriamiento.

Estos cristales tienen la composicion de un sulfito de amoniaco neutro (SO^2, $Az^2\ H^6$). No se forma jamás ningun producto básico en la operacion; pero cuando se emplea un gran esceso de gas sulfuroso, se puede obtener una combinacion ácida, que resulte entonces de la reunion de volúmenes iguales de los dos gases, como lo demuestra la tabla siguiente de los esperimentos de M. Rose:

28	vol. de amoniaco absorven	26	vol. ácido sulfúr.
28		25,4	
19		18,5	
20,4		19,2	
17,6		15,6	
16,8		16,7	

Siempre desaparece un poco menos de ácido sulfuroso que de amoniaco, lo que conviene con los esperimentos de M. Gay-Lussac, que han probado que el ácido sulfuroso está en un estado de condensacion algo mayor que el de los otros gases.

Así como 100 volúmenes de oxígeno solo producen 96 volúmenes de ácido sulfuroso, debe concluirse que 96 volúmenes de ácido sulfuroso condensarán 100 volúmenes de amoniaco, como se advierte en los esperimentos de M. Rose.

El producto ácido formado por unos volúmenes iguales de los dos gases, ha sido poco examinado. M. Rose ha puesto toda su atencion sobre el producto neutro que resulta de dos volúmenes de amoniaco, por un volumen de gas sulfuroso. A este compuesto es al que llamaremos *sulfímido*.

El sulfímido espuesto al aire absorve agua, adquiere un color blanco y concluye por caer en delicuescencia. Se disuelve en el agua enteramente y con la mayor facilidad. La disolucion presenta desde luego un color amarillo pálido que desaparece en seguida; esta disolucion deja depositar con el tiempo un poco de azufre. El sulfímido produce inmediatamente un depósito semejante cuando se le disuelve despues de haberle conservado durante mucho tiempo.

La disolucion preparada nuevamente se conduce con respecto algunos cuerpos, como una disolucion de sulfito de amoniaco; pero la mayor parte de los reactivos la hacen sufrir otras trasformaciones. Lo mismo se verifica con el sulfímido que se ha convertido en líquido por la accion del aire.

Tratado por el ácido hidroclórico, por ejemplo, toma una tinta rojiza á cierto grado de concentracion; se desprende un olor fuerte de ácido sulfuroso sin depósito de azufre, pero si se calienta el licor hasta la ebullicion; la descomposicion pro-

duce azufre y marcha como si la disolucion contuviera un hiposulfito. Cuando ha terminado se encuentra mucho ácido sulfúrico en el licor; vertiendo en ella una sal de barita produce un abundante precipitado de sulfato de barita. El sulfímido en disolucion, conservado mucho tiempo en vaso cerrado, se trasforma en frio espontáneamente en hiposulfito y en sulfato de amoniaco neutros.

Cuando se ha empleado un esceso de ácido sulfuroso para preparar el producto, su disolucion desenvuelve todavía ácido sulfuroso, bajo la influencia del ácido hidroclórico; pero no produce azufre por una ebullicion prolongada. Se conduce pues con respecto á este ácido como el sulfito de amoniaco hidratado pero obra con los reactivos de la misma manera que el sulfímido.

La disolucion reciente de sulfímido obra sobre el ácido selenioso como el sulfito de amoniaco hidratado; produce un precipitado rojo de selenio puro. El depósito de selenio disminuye á medida que la disolucion envejece, y entonces se encuentra acompañado de azufre.

El nitrato de plata disuelto, hace esperimentar á la disolucion reciente ó vieja de sulfímido las mismas modificaciones que á las disoluciones de los hiposulfitos: lo mismo se verifica con el percloruro de mercurio y con el sulfato de cobre. Al calor de la ebullicion se obtienen unos súlfuros de plata, de mercurio y de cobre.

El hidrato de potasa desenvuelve aun en frio, en la disolucion reciente de sulfímido, un olor de amoniaco. Si se satura en seguida el licor por el ácido hidroclócico, se desprende al cabo de algun tiempo acido sulfuroso y se deposita azufre.

Una disolucion débil de sulfímido mezclada con un esceso

de hidrato de potasa y sometida á una ebullicion prolongada, hasta que el olor del amoniaco deje de hacerse sentir, dá por el contrario, ácido sulfuroso, sin depósito de azufre, cuando se la satura despues de su enfriamiento por el ácido hidroclórico.

Se advierte que el sulfímido se distingue esencialmente de los sulfitos ordinarios en que disolviéndole en el agua se descompone lentamente abandonándole á sí mismo ó con rapidez bajo la influencia de ciertos reactivos, en ácido sulfúrico y en ácido hiposulfuroso.

Esta combinacion debe considerarse pues, como un ámido hidratado teniendo por fórmula.

$$SO, Az^2H^4, H^2O.$$

3309. *Nitrato de amoniaco.* Esta sal era conocida de los químicos antiguos bajo el nombre de *nitrum de flammaux.* Posee un sabor acre muy picante; es ligeramente delicuescente: se disuelve en dos partes de agua á 15°, y en menos de una parte de agua hirviendo. Cristaliza en prismas largos de seis caras, que son trasparentes, de un hermoso brillo, cuando se evapora suavemente la disolucion y se la deja enfriar con lentitud. Si por el contrario la evaporacion es rápida, la cristalizacion que se obtiene está en forma de agujas largas y fusibles. Esponiéndola al fuego esperimenta la fusion acuosa y se hace opaca. Calentándola á mayor temperatura, hácia los 200° por ejemplo, se descompone en agua y en protóxido de azoe: por medio de esta sal, se prepara este último gas. Si el fuego no es moderado la descomposicion se verifica con demasiada rapidez, y se forma nitrato de amoniaco, amoniaco y deutóxido de azoe, que se encuentra mezcla-

do con el protóxido producido. Cuando se le proyecta en un crisol enrojecido se inflama repentinamente y entonces dá los productos ordinarios de la descomposicion de los nitratos.

Se prepara directamente por medio del amoniaco cáustico ó carbonatado y del ácido nítrico débil.

Cuando se toma nitrato de amoniaco bien cristalizado y se le espone á una temperatura de cerca de 150° suministra una masa blanca compacta, que hácia esta temperatura se sublima con lentitud. En otro tiempo se creia que este sublimado no era otra cosa que el mismo nitrato de amoniaco; pero todo conduce á creer que contiene nitrámido lo cual escita á estudiarle con mucho cuidado.

Esta sal contiene:

1 at. ácido nítrico.	67,50
1 at. amoniaco.	21,25
2 at. agua.	11,25
	100,00

Nitrato de amoniaco. Este se obtiene tratando el hiponitrito de plomo por el sulfato de amoniaco. La menor elevacion de temperatura le descompone, se desprende azoe con efervescencia, y la disolucion salina queda neutra; en este caso se forma nitrato de amoniaco. Haciendo cristalizar la sal espontáneamente en un aire seco, se obtiene una masa salina fusible que se descompone por la accion del fuego en una mezcla de azoe, de protóxido de azoe y de agua.

3310. *Fosfatos de amoniaco.* No se ha estudiado la accion del ácido fosfórico anhidro sobre el amoniaco: sin duda se forma por ella un ámido.

El ácido hidratado produce unas sales ordinarias. La sal neutra cristaliza en prismas de seis caras terminadas por unas pirámides de cuatro lados. No se la obtiene en cristales bien limpios sino por una evaporacion espontánea. Posée un sabor picante, y ejerce una reaccion alcalina sobre el jarabe de violetas. Es muy soluble en el agua y se eflorece por la accion del aire. Espuesta al fuego se descompone en amoniaco que se desprende; y en ácido fosfórico que queda bajo la forma de un vidrio fundido.

Cuando se hace hervir en una disolucion concentrada de esta sal una tela cualquiera, se la seca bien, y despues se la espone á la accion del fuego, no posee ya la propiedad de inflamarse. El ácido fosfórico que se produce y que cubre el tejido le defiende de la accion del aire. Muchas sales poseen esta propiedad, pero á un grado mucho menor que el fósforo y el amoniaco.

Esta sal contiene:

1 at. ácido fosfórico. . .	892,3	44,13
2 at. amoniaco. . . .	429,0	25,57
6 at. agua.	337,5	30,30
	1658,8	100,00

Bifosfato de amoniaco. Esta sal se prepara saturando de amoniaco al fosfato ácido de cal que se obtiene tratando los huesos calcinados por el ácido sulfúrico dilatado. Se filtra el licor para separar al fosfato neutro de cal que se precipita y se le concentra. Se obtienen unos cristales voluminosos solubles en 5 partes de agua fria y en una cantidad menor de agua hirviendo. Sometida á una temperatura elevada esta sal

deja desprender su amoniaco y se obtiene ácido fosfórico vitrio. Esta descomposicion constituye uno de los procedimientos que se emplean para la preparacion de este ácido.

Esta sal contiene:

1 at. ácido fosfórico. .	892,3	62,07
1 at. amoniaco.	214,5	14,55
6 at. agua.	337,5	23,28
	1444,3	100,00

Vertiendo amoniaco cáustico en una disolucion de fosfato neutro ó ácido de amoniaco, se obtiene un fosfato báxico de amoniaco. Este cuerpo es muy soluble en el agua y se precipita bajo la forma de un magma espeso. Espuesto al aire libre pierde su esceso de amoniaco y se trasforma en fosfato neutro.

Fosfito de amoniaco. Esta sal es deilicuescente. Es soluble en dos partes de agua fria, y en una cantidad menos considerable de agua hirviendo.

3311. *Arseniatos de amoniaco.* La sal neutra se prepara vertiendo un esceso de amoniaco en una disolucion de ácido arsénico, hasta que se forme un precipitado; se filtra el licor y resultan por la evaporacion espontánea unos cristales voluminosos, cuya forma es el prisma oblícuo de base romboidal. Esta sal enverdece el jarabe de violetas. Esponiéndola al aire cuando está cristalizada se eflorece, y trasforma en arseniato ácido.

Su formacion es:

1 at. ácido arsénico. . .	1440.7	65,4
1 at. amoniaco. . . .	429,0	19,3
6 at. agua.	337,5	15,3
	2207,2	100,0

El biaserniato se obtiene, añadiendo un esceso de ácido á la combinacion neutra, cristaliza por la evaporacion espontánea eu gruesos cristales regulares, cuya forma primitiva es el octaedro de base cuadrada: no se altera por la accion del aire.

Contiene:

1 at. ácido arsénico. .	1440,7	72,4
1 at. amoniaco. . . .	214,4	10,7
6 at. agua.	337,5	16,9
	1992,6	100,0

Cuando se añade un esceso de ácido á las sales precedentes, se forma un precipitado de arseniato báxico poco soluble.

Arseniato de amoniaco. Cuando se disuelve ácido arsenioso en el amoniaco cáustico se puede obtener una disolucion neutra; pero evaporada esta produce ácido arsénico que cristaliza y amoniaco que se desprende.

3312. *Boratos de amoniaco.* La sal neutra se prepara poniendo en contacto el ácido bóricio con un gran esceso de amoniaco cáustico y dejando evaporar la disolucion espontá-

nea. Por este medio se obtienen unos cristales de forma octaédrica. Esta sal es eflorescente y exige cerca de 12 partes de agua para disolverse.

Cuando se satura el ácido bórico por el amoniaco con la mayor exactitud posible, sin dejar un esceso, se obtiene el biborato de amoniaco que cristaliza en prismas trasparentes inalterables por la accion del aire. El ácido bórico tiene tan poca afinidad con el amoniaco, que esta sal reacciona á la manera de los álcalis.

Existe un sub-boratato de amoniaco que se obtiene disolviendo el borato neutro por medio del calor y del amoniaco muy concentrado. Cuando se hace pasar ácido bórico cristalizado á una probeta de gas amoniaco, hay absorcion de gas y produccion de la misma sal. No se ha estudiado la accion del ácido bórico anhidro sobre el amoniaco, sin duda se forma un ámido.

3313. *Carbonatos de amoniaco. Sesquicarbonato.* Este cuerpo se obtiene en los laboratorios; calentando reunidas, en una retorta de arcilla ó de fundicion, 8 partes de sal amoniaco y 10 de creta.

Es necesario que la mezcla esté perfectamente seca. Se calienta gradualmente la retorta que se ha llenado de esta mezcla hasta las tres cuartas partes de su capacidad, hasta que adquiera el grado rojo; el sesqui-carbonato se desprende bajo la forma de un vapor blanco que se condensa en el recipiente refrigerado en donde se le recoge luego que la operacion ha terminado. Este cuerpo se presenta bajo la forma de una sal blanca, trasluciente de un grano cristalino y apretado. Para despegarle es necesario romper el recipiente. En la retorta queda el cloruro de calcio.

Esta sal se prepara en grande para las necesidades del

comercio, en cuya operacion se emplean retortas de barro enlodado. El recipiente es un vaso de plomo formado de dos piezas, para que se pueda estraer la sal sin quebrar el vaso. Por medio de un agujero cerrado por una clavija se dirige bastante bien la marcha del fuego. Cuando el fuego aumenta se quita la clavija, los gases se escapan con fuerza, y el fuego disminuye; en el caso contrario se mantiene la clavija en su lugar.

Para obtener todo el carbonato que la operacion puede suministrar, es necesario conducir el fuego con precaucion y lentitud, á fin de que el producto tenga el tiempo suficiente para condensarse. Es necesario ademas emplear unos materiales muy puros para evitar una rectificacion. M. Robiquet ha probado que se pierde una gran parte de la sal cuando se la sublima segunda vez, cuya operacion hay que practicar con las porciones que se condensan en la parte inferior del recipiente y que estan impregnadas de humedad.

Esta sal ofrece un carácter singular, sobre el cual M. Pelouce ha practicado algunos ensayos. Cuando se la destila, el ácido carbónico y el amoniaco quedan libres, y pueden existir reunidos en el estado gaseoso. La combinacion solo se reproduce al cabo de algun tiempo bastante prolongado. Esta circunstancia esplica las pérdidas de que acabamos de hablar, así como la necesidad que hay de conducir la primera destilacion con lentitud.

El sesqui-carbonato de amoniaco que se produce en las circunstancias que acabamos de describir, resulta de una reaccion bastante complicada ; por ella se forma á la vez cloruro de calcio, agua, sesqui-carbonato de amoniaco y amoniaco libre. Como la sal formada contiene agua, la que se produce se divide en dos partes, una que permanece libre y sirve para

disolver el esceso de amoniaco, y la otra que se une al sesqui-carbonato.

Hé aquí la fórmula que representa esta reaccion:

$$3\,(Ch^2H^2, Az^2H^6) + 3\,(CaO, C^2O^2) = 2\,(Az^2, H^6, C^3O^3, H^2O) + Az^2H^6 + H^2O + 3\,Ca\,Ch^2.$$

El sesqui-carbonato de amoniaco recientemente obtenido contiene pues:

4 vol. amoniaco. . .	214,5	28,9
3 vol. ácido carbónico. .	414,8	55,9
2 vol. vapor de agua. .	112,5	15,2
	741,8	100,0

Esta sal, abandonada al aire, pierde un volúmen de gas amoniaco, toma un volúmen de vapor de agua, y constituye de esta manera el bicarbonato ordinario.

Por esta razon se encuentra con frecuencia en el comercio el carbonato á diversos estados, segun que ha pasado poco ó mucho tiempo desde su preparacion.

El sesqui-carbonato de amoniaco presenta las reacciones del amoniaco: enverdece con fuerza al jarabe de violetas, posee un sabor acre y picante, y tiene un olor de amoniaco muy pronunciado. Es muy volátil y se evaporiza poco á poco al aire libre, aun á la temperatura ordinaria: se le desaloja fácilmente de su disolucion en el agua haciendo hervir esta disolucion. Es muy soluble en el agua fria. Puesto en contacto con las diversas bases alcalinas, las comunica su ácido y deja desprender su amoniaco. Precipita las sales de cal; pero la

reaccion viene acompañada de un desprendimiento de ácido carbónico.

A pesar que esta sal sea volátil á la temperatura del agua hirviendo, se la puede, sin embargo, obtener cristalizada de una disolucion caliente por el enfriamiento. Para esto basta saturar el agua á 60 ú 80º del centígrado ; se filtra la disolucion, y se depositan por el enfriamiento un gran número de cristales trasparentes, granugientos y sin formas bien pronunciadas. En este estado es como se vende en las oficinas de farmacia bajo el nombre de sal volátil de Inglaterra.

El sesqui-carbonato de amoniaco obtenido por sublimacion se distinguia entre los químicos antiguos bajo el nombre de álcali volátil concreto.

3314. *Bicarbonato de amoniaco.* Esta sal se prepara haciendo pasar una corriente de gas ácido carbónico á una disolucion de amoniaco cáustico ó de sesqui-carbonato de amoniaco. Tambien se la puede obtener abandonando al aire esta última sal. Entonces pierde una parte de su amoniaco y se convierte en bicarbonato.

El bicarbonato de amoniaco es menos soluble en el agua que el sesqui-carbonato; se disuelve en 8 partes de agua fria y en una cantidad mas pequeña de agua caliente, de la cual se separa por el enfriamiento. Su sabor y sus reacciones no son alcalinas, ni este cuerpo posee olor amoniacal. Calentando su disolucion se desprende una parte de ácido carbónico, y la sal se volatiliza en seguida; pero pasa al estado de sesqui-carbonato.

Cuando se pone el bicarbonato de amoniaco en contacto con una sal soluble de aquellas que no pueden formar los bicarbonatos, resulta un desprendimiento de gas ácido carbónico, y un precipitado de carbonato.

El bicarbonato de amoniaco contiene

4 vol. amoniaco.	214,5	21,6
4 vol. ácido carbónico.	553,0	55,8
4 vol. agua.	225,0	22,6
	992,5	100,0

Esta sal se emplea algunas veces como reactivo.

3315. *Subcarbonato de amoniaco.* Cuando se mezclan reunidos un volúmen de gas ácido carbónico seco y dos volúmenes de gas amoniaco seco tambien, la absorcion del gas es lenta pero completa, y se obtiene un producto sólido blanco que cristaliza sobre las paredes del vaso. Poniendo un esceso de uno ó del otro gas, la absorcion se verifica siempre en las mismas relaciones, con tal que los gases estén perfectamente secos. Cuando los gases estan húmedos se puede obtener una absorcion mayor de gas ácido carbónico, y entonces se produce sesqui-carbonato y aun bicarbonato de amoniaco.

Cuando se trata por el agua el subcarbonato de amoniaco, se le trasforma en sesqui-carbonato.

Es muy probable que esta pretendida sal no sea otra cosa que un amido, y que en vez de representarla por la fórmula

$$C^2O^2, Az^2H^6,$$

será necesario concebirla como formada de:

$$C^2O, Az^2H^4, H^2O,$$

en cuyo caso representará la urea hidratada.

Nada hay ciertamente mas digno de atencion que el estudio de este singular compuesto, único entre los que forma el amoniaco con los ácidos oxigenados secos, que ofrece bastante bien los caractéres de una sal para no poderse engañar, porque todo conduce á creer que hay un error en la opinion admitida hasta aquí sobre su naturaleza.

3316. El amoniaco forma unas combinaciones de poco interés con otros muchos ácidos. Ya hemos estudiado las que merecen alguna atencion con respecto á los ácidos orgánicos, al ocuparnos de cada uno de ellos. Nos falta decir algunas palabras sobre una série de compuestos que han sido reconocidos por Divij, y que M. Rose ha estudiado últimamente con mucho cuidado y con resultados felices. Estos son los productos que el amoniaco forma al combinarse con diversos cloruros metálicos ó no metálicos. El gas amoniaco seco obra vivamente sobre el protocloruro de fósforo. Se produce mucho calor y se obtiene una materia dura, blanca y pulverulenta, que presenta unas manchas parduscas en algunos sitios: M. Rose las atribuye al fósforo, que queda libre por la elevacion de temperatura que se produce. Haciendo pasar con mucha lentitud el amoniaco sobre el cloruro de fósforo y enfriándole por medio de una mezcla frigorífica, se obtiene el clorofosfuro de amoniaco perfectamente blanco y sin manchas morenas.

Este compuesto cuando es bien blanco se disuelve en el agua con lentitud, pero en su totalidad. Su composicion es tal, que tomando su agua produce fosfito neutro é hidroclorato de amoniaco. Esta sal contiene, pues, $Ph\,Ch^5 + 5\,Az\,H^3$: por medio de este compuesto ha obtenido recientemente M. Rose el azoturo de fósforo.

Para obtener este cuerpo notable se hace enrojecer al clo-

rofosfuro de amoniaco recientemente preparado, teniendo cuidado de impedir todo acceso al aire. Colocando la sustancia en un tubo de vidrio poco fusible de un diámetro bastante grande, se llega á conseguir el resultado que se desea. Se le calienta con precaucion sobre un buen fuego de carbon, mientras que se hace pasar al tubo una corriente de ácido carbónico desecado sobre el cloruro de calcio. Es necesario continuar la operacion hasta que ya no se desprendan vapores de hidroclorato de amoniaco.

El resíduo es el azoturo de fósforo puro, formado de un átomo de fósforo y dos átomos de azoe.

Creo deber indicar aquí algunas de las propiedades de este cuerpo. Siempre se presenta bajo la forma de un polvo muy ligero, fijo, infusible é inalterable al fuego cuando no esperimenta el contacto del aire. Si se calienta al aire se forma ácido fosfórico. Es insoluble en el agua y en casi todos los ácidos. El ácido nítrico humeante y el ácido sulfúrico concentrado le trasforman en ácido fosfórico. Resiste á la accion de los otros ácidos, así como á la de las disoluciones alcalinas concentradas. Mezclado con el hidrato de potasa fundido, se descompone fácilmente: se desprende mucho amoniaco y se produce fosfato de potasa.

El hidrógeno á una temperatura roja obra sobre está materia de una manera muy notable : la descompone produciendo amoniaco, y pone el fósforo en libertad.

El percloruro de fósforo, así como el protocloruro, absorve rápidamente al gas amoniaco seco ; pero la combinacion que forma es menos notable que la precedente, y las cantidades de amoniaco absorvidas varían , por otra parte, mucho: la composicion del cuerpo definido no está conocida todavía.

3317. Entre los compuestos formados por los cloruros metálicos solo haremos mencion de los siguientes: el percloruro de estaño, al unirse al amoniaco, forma inmediatamente y con produccion de calor un compuesto que contiene, segun M. H. Rose:

Percloruro de estaño. . .	86,73
Amoniaco.	13,27
	100,00

Se le puede destilar en el gas hidrógeno, y entonces pierde únicamente un poco de amoniaco libre que se desprende: el agua no le descompone.

El gas amoniaco seco reacciona fuertemente sobre el percloruro de antimonio, y se desprende mucho calor. La sustancia que proviene de esta reaccion no es delicuescente; sometida á la accion de un calor moderado, toma un color blanco sin alterarse; avivando un poco su temperatura se sublima, sin que produzca desprendimiento de amoniaco ó de gas hidroclórico: la materia sublimada conserva su color blanco.

Dirigiendo una corriente de gas amoniaco seco sobre el cloruro de aluminio, no se percibe desde luego ninguna accion sensible; bien pronto la materia se calienta mucho y se obtiene un producto sólido que se puede destilar sin que quede resíduo alguno; pero se desprende un poco de amoniaco. Destilando esta sustancia en una corriente de hidrógeno, contiene, segun M. Rose:

Cloruro de aluminio.	. .	87,00
Amoniaco.	. . . .	13,00
		100,00

El compuesto sin destilar contiene 75,30 de cloruro de aluminio.

El percloruro de hierro absorve lentamente al gas amoniaco y se combina con él. La sustancia que resulta de esta combinacion se asemeja al mismo percloruro; absorve con mas lentitud que este último la humedad del aire. Se disuelve en el agua, colorándola en pardo subido. Contiene:

Percloruro de hierro.	. . . .	90,34
Amoniaco.	. . . .	9,66
		100,00

Esta sustancia, espuesta á una temperatura elevada, se volatiliza en parte sin descomponerse: otra parte se convierte en protocloruro, y no se produce hierro metálico por ninguna de estas acciones.

Tratando el percloruro de titano por el gas amoniaco seco, se obtiene una sustancia morena y sólida, que atrae la humedad del aire y adquiere un color blanco. Calentando este compuesto se obtiene titano metálico; se sublima una materia amarilla, y se desprende al mismo tiempo ácido hidroclórico y algunas veces tambien amoniaco, si el compuesto se halla saturado de este cuerpo.

3318. El amoniaco es tambien absorvido por los cloruros

de silicio, de circonio, de arsénico, de niquel, de plata, y probablemente por otros cloruros; de aqui resultan unas combinaciones de la misma naturaleza que aquellas de que acabamos de hablar. Pero sus proporciones no han sido determinadas. M. Faraday ha llegado á convertir en líquido este gas, calentando al cloruro de plata seco y saturado de gas amoniaco en un tubo cerrado. Este cloruro en frio absorve grandes cantidades de este gas, que despues abandona por medio de un calor suave.

Los importantes resultados obtenidos por M. Rose, estudiando la accion del amoniaco sobre el protocloruro de fósforo, deben estimular á examinar de una manera mas detenida los compuestos metálicos de que acabamos de hablar. No ofrecerian el medio de proporcionarse los azoturos metálicos definidos?

No será menos interesante el estudiar la accion del amoniaco sobre los bromuros, ioduros y sulfuros correspondientes. En ciertos casos tal vez, en que los cloruros amoniacales sufran unas reacciones destructivas; los compuestos formados por el iodo, por ejemplo, se conducirian mejor siendo menores la afinidad de este cuerpo para con el hidrógeno, y su tendencia á descomponer el amoniaco.

CAPITULO XIX.

Alcalis *orgánicos y sus combinaciones.*

3319. Bajo el nombre de *álcalis vejetales*, de *álcalis orgánicos*, *de alcaloides*, se distingue una clase de compuestos que contienen en general carbono, hidrógeno, oxígeno y azoe. Su descubrimiento, que data desde los primeros años de este

siglo, no ha tomado alguna importancia sino hácia el año de 1816, época en la cual la existencia de la morfina, uno de los mas importantes entre estos álcalis, se aclaró por M. Sertuerner. Su primer trabajo, publicado en 1805, permaneció ignorado hasta una segunda memoria que dió á luz diez años despues, y que llamó la atencion general sobre este nuevo cuerpo. Apenas fué conocida su existencia, cuando los Sres. Pelletier y Caventou hicieron conocer en una série de memorias unas bases análogas, en cuyo número se encuentra la química, de la cual se ha apoderado la terapéutica con tan buen éxito.

Las bases orgánicas estan todas dotadas de una accion enérgica sobre la economía animal, obrando como venenos terribles ó como medicamentos enérgicos: reconocido una vez este carácter, se han buscado bases semejantes en todos los vejetales notables por su accion fisiológica, y las mas veces ha dado buen resultado esta investigacion estrayendo algun nuevo álcali. Es por lo tanto de presumir que el número de estos cuerpos no será un dia menos considerable que el de los ácidos orgánicos.

Las bases orgánicas reaccionan sobre los colores vejetales á la manera de los álcalis, lo cual no permite confundirlas con los carburos de hidrógeno básico de que hemos hablado anteriormente. Estas bases todas enverdecen el jarabe de violetas, y saturan los ácidos mas enérgicos por la simple mezcla, y sin que sea necesario recurrir á las precauciones que se emplean en la formacion de los éteres. Las sales que forman se conducen como las sales ordinarias, y obedecen inmediatamente á la reaccion de los reactivos propios para descubrir en ellas el ácido de la base.

En general los álcalis orgánicos son sólidos, pero podrán

existir líquidos. Son inodoros y fijos; sin embargo, la cinconina y la daturina, la hiosciamina, la tropina y la nicotina, parecen volátiles á una temperatura elevada. Se ha indicado aun en la cicuta la existencia de un álcali, que sería odorífico y volátil á la temperatura ordinaria.

Los que se conocen mejor son amargos ó acres de una manera muy intensa. Son mas duros que el agua, y cristalizan con mas ó menos facilidad.

Sometiendo los que son fijos á la destilacion, se descomponen generalmente en un producto breoso abundante, que está acompañado de un poco de licor acuoso empirreumático y amoniacal. En esta operacion se desenvuelve poco gas.

Calentando todas estas bases al contacto del aire, pueden inflamarse y arder, á la manera de las resinas, con una llama fuliginosa.

3320. Las bases orgánicas no se alteran por el contacto del aire ni en el estado seco, ni en el estado de humedad.

El cloro, el bromo y el iodo obran sobre ellas con energía, porque las disuelven y las modifican. Pero no se han estudiado los productos de esta reaccion. M. Donné se ha ocupado del efecto colorante del vapor de iodo ó de bromo sobre estos cuerpos. En general, toman unas tintas amarillas ó morenas cuando se las coloca debajo de una campana, al lado de una cápsula que contenga bromo ó iodo. Esta reaccion no puede servir para distinguirlas entre sí: el azufre no las altera ni contrae ninguna union con ellas. Entre estas bases las que se conocen mejor son poco solubles en el agua; pero este es sin duda un carácter poco general, porque se advertirá por los procedimientos de estraccion puestos en uso que las menos solubles se han debido presentar las primeras á los observadores. Ya se conocen algunas que se disuelven fácil-

mente en el agua, y todo conduce á creer que se descubrirán otras solubles tambien.

El alcohol las disuelve con mucha facilidad en caliente, y abandona por el enfriamiento una parte de ellas bajo la forma de cristales mas ó menos determinables.

Siendo solubles estas bases, deben pasar antes que los óxidos metálicos insolubles con respecto á la tendencia que tienen á unirse con los ácidos; pero ceden el paso á las bases de la primera seccion, al amoniaco y á la magnesia. Estos últimos cuerpos se emplean para descomponer las sales que forman y para aislarlas.

Todas las sales se descomponen por la pila; el ácido se dirige como de ordinario al poro positivo, y la base al polo negativo.

Los sulfatos, nitratos, hidrocloratos y acetatos, son generalmente solubles en el agua. Los tartratos, oxalatos y agalatos son muchas veces insolubles, pero se disuelven casi siempre á favor de un esceso de ácido.

El ácido iódico forma con casi todos estos álcalis unas subsales solubles y unas sales neutras insolubles, sobre todo en el alcohol. M. Serullas indica este ácido como un buen medio para precipitar las mas ligeras señales de estas bases de una disolucion alcohólica, aun cuando se encuentren en el estado de sales. Una disolucion alcohólica de ácido iódico precipita igualmente las sales disueltas en agua. La morfina se conduce de una manera especial; esta base descompone al ácido iódico, y deja al iodo en libertad.

El tannino forma con estas bases unos compuestos que muchas veces son insolubles. La mayor parte de sus sales se precipitan por la nuez de agalla; pero el precipitado se redisuelve en un esceso de ácido y aun en el alcohol. M. Enrique ha pro-

puesto al tannino puro como un medio de ensayo para las quinas.

Si en una disolucion de un hidroclorato de base orgánica se vierte otra disolucion dilatada de bicloruro de mercurio, se formará, segun Caillot, un precipitado blanco, escabroso, que se hace muy abundante por la agitacion. Este precipitado es en general ligeramente soluble en el agua y en el alcohol. Es incristalizable, y no se altera por la accion del aire. Su sabor recuerda el del bicloruro de mercurio y el del hidroclorato que se emplea.

Este es un compuesto de bicloruro de mercurio y de hidroclorato de la base que se ha empleado. Los hidrocloratos de base orgánica forman semejantes combinaciones con el ioduro rojo de mercurio.

Por esto se advierte que estas sales se conducen como el hidroclorato de amoniaco.

3321. Las bases orgánicas en general no se encuentran libres en los vejetales, sino combinadas con los ácidos mas ó menos poderosos que las saturan; se hallan con preferencia en muchas familias de plantas, y muchas veces la misma base se encuentra en muchas clases del mismo género. No puede decirse que se encuentren en ningun órgano de una manera especial, aunque todo conduce á creer que no están depositadas de un modo indiferente en el tejido vejetal.

Nada hay mas fácil que la estraccion de las bases insolubles, puesto que basta en general tratar la sustancia vejetal por una agua acidulada por medio del ácido hidroclórico. Despues de una ebullicion conveniente se filtra el licor que contiene al álcali disuelto por el esceso de ácido, y se neutraliza este por medio del amoniaco, de la cal ó de la magnesia. El álcali puesto en libertad se precipita en forma de copos, que es necesario purificar despues.

Pero si el álcali es soluble no puede ponerse este método en uso, y es necesario recurrir á unos procedimientos variados que se espondrán para cada paso particular.

3322. La composicion de estas bases ha venido á ser en estos últimos tiempos el objeto de los esperimentos de diversos químicos. Las nociones que se poseen sobre este punto les señalan las fórmulas siguientes:

Cinconina. . . $C^{40} H^{22} Az^{2} O$.
Quinina. . . . $C^{40} H^{24} Az^{2} O^{2} + H_{4} O^{2}$.
Aricina. . . . $C^{40} H^{24} Az^{2} O^{3}$.
Estricnina. . . $C^{60} H^{32} Az^{2} O^{3}$.
Brucina. . . . $C^{64} H^{36} Az^{2} O^{6} + H^{12} O^{6}$.
Morfina. . . . $C^{68} H^{56} Az^{2} O^{6} + H^{4} O^{2}$.
Codeina. . . . $C^{62} H^{40} Az^{2} O^{5} + H^{4} O^{2}$.
Narcotina. . . $C^{80} H^{40} Az^{2} O^{12}$.
Narceina. . . . $C^{64} H^{48} Az^{2} O^{16}$.
Delfina. . . . $C^{54} H^{38} Az^{2} O^{2}$.
Veratrina. . . $C^{68} H^{43} Az^{2} O^{6}$.

Fácil es advertir que estas bases tienen todas un peso atómico considerable, y por consecuencia una débil capacidad de saturacion. Se puede notar que las cantidades de oxígeno que contienen no tienen ninguna relacion con su capacidad de saturacion, y que no toman para formar las sales neutras unas cantidades de ácido proporcionales á su oxígeno. El carbono y el hidrógeno no varían menos que el oxígeno, y no ofrecen ninguna relacion constante entre sí. Uno solo de sus elementos, que es el azoe, parece constante, y es digno de notar que su cantidad sea precisamente la que existiria en un equivalente de amoniaco. No hay un motivo, sin embargo,

para fiarse de una manera absoluta de esta regla. Siempre se puede, doblando ó redoblando el átomo, hacerle contener esta cantidad de azoe; pero hay una esposicion de considerar como análogas á unas sales diferentes por su estado de saturacion. Es necesario, por lo tanto, para cada base fijar el átomo por el estudio de las sales con independencia del análisis elemental.

Se podria creer, segun esto, que estas bases contienen amoniaco, debiendo á este cuerpo su carácter alcalino; pero esta opinion no puede ser fundada, porque sería necesario que el amoniaco estuviera combinado con otro cuerpo, y que no hubiera perdido su capacidad de saturacion, lo cual no parece admisible. Yo he comparado en el espacio de diez años durante mis cursos, los álcalis orgánicos y la urea, y no veo ningun motivo de cambiar el modo de considerar á estos cuerpos con respecto á este punto. La urea, como ellos, forma unas sales definidas; ofrece una composicion y tal vez una capacidad de saturacion análogas.

Por lo tanto, me veré conducido á considerar los álcalis orgánicos como unos amidos que resultan de la accion del amoniaco sobre los ácidos que preexisten en su formacion. Conocemos, sin embargo, unos amidos neutros y otros ácidos; nada veo que se oponga á la existencia de los amidos básicos. Pero sea como quiera, es evidente que se ignora la naturaleza íntima de los álcalis vejetales, y que hasta aquí no se ha hecho ningun esfuerzo para descubrirla. Los químicos que los han estudiado han procedido generalmente segun la escuela antigua de la química orgánica, y no segun el espíritu de la nueva escuela.

3323. La teoría que se propone relativamente á las sales amoniacales y á los éteres encuentra aquí una objeccion sé-

ria, porque no se podrá aplicar á estas bases, que nada autoriza á considerarlas como á los óxidos de un metal compuesto.

En efecto, ellas se combinan pura y sencillamente con los hidrácidos, sin perder nada, á la manera del amoniaco. Será necesario, por lo tanto, suponer, si no se quiere admitir ningun hidroclorato, que el hidrógeno del hidrácido se une á la base para convertirla en metal, y que esta se une á su vez al elemento negativo del hidrácido para constituir un cloruro ó un compuesto análogo, como se propone verificar para el hidroclorato de amoniaco y el eter hidroclórico, por ejemplo.

Luego en esta suposicion la base no podrá combinarse con los oxácidos sino despues de haber fijado el agua necesaria para metalizarla por su hidrógeno, y para oxidar por su oxígeno al metal formado de esta manera. Pero las bases orgánicas anhidras, tales como la cinconina y la estricnina, forman unos sulfatos que son anhidros, y se conducen precisamente por esto como unos óxidos metálicos. Por lo tanto, nos vemos inclinados á admitir que se combinan directamente con estos ácidos, y que juegan el papel de base por sí mismos, sin que el agua intervenga para nada en la reaccion.

Así, la reunion de los hechos prueba que estas bases se conducen con los oxácidos como unas bases oxigenadas, y con los hidrácidos como unas bases hidrogenadas.

Hasta aquí solo hemos hablado de las bases anhidras; las hidratadas pierden su agua formando unas sales con los hidrácidos, pero la conservan al unirse á los oxácidos.

CINCONINA. QUININA. ARICINA.

FOURCROY, *An. de quim.*, tom. VIII, pag. 113.
VAUQUELIN, *An. de quim.*, tom. LIX, pag. 130.
GOMÉS EDIMB, *Diar. de medic.*, octubre 1811.
PELLETIER Y CAVENTOU, *An. de quim. y de fis.*, tomo XV, pag. 291 y 337.
BADOLLIER, *An. de quim. y de fis.*, tom. XVII, página 273.
BORETON, *An. de quim. y de fis.*, tom. XVII, pag. 439.
GEIGER, *Mag. Farm.*, tom. VII, pag. 44.
CALLAND, *Diar. de farm.*, tom. VIII, pag. 163.
PELLETIER Y DUMAS, *An. de quim. y de fis.*, tom. XXIV, pag. 169.
BAUP, *An. de quim. y de fis.*, tom. XXVII, pag. 323.
ENRIQUE, *Diar. de farm.*, tom. XI, pag. 334.
ENRIQUE Y PLISSON, *Diar. de farm.*, tom. III, pag 268.
ENRIQUE Y DELONDRE, *Diar. de farm.*, tom. XX, página 157.
LIEBIG, *An. de quim. y de fis.*, tom. XLVII, pag. 163.

3324. Las propiedades eminentemente febrifugas de las quinas, han empeñado hace mucho tiempo á los químicos á practicar el análisis de esta preciosa corteza. Cada uno se lisongeaba de haber aislado á los principios activos en que se suponia la existencia de esta virtud. Pero á pesar de los esfuerzos que Fourcroy, Vauquelin y otros muchos químicos distinguidos, que hicieron á sus investigaciones el objeto de trabajos importantes, la naturaleza de estos principios no ha sido conocida hasta que se aclaró la existencia de los álcalis vejetales.

El doctor Gomés, de Lisboa, llegó á aislar á la materia activa de la quina gris, pero sin reconocer su naturaleza. Este químico la obtenia diluyendo el estracto alcohólico de esta corteza en el agua destilada, evaporando la disolucion y tratando el nuevo estracto por una disolucion de potasa. Filtrando la mezcla obtenia sobre el filtro al principio activo, que designó bajo el nombre de *cinconina*. A este principio le purificaba y disolvia en el alcohol, y evaporando el licor obtenia el cinconino cristalizado.

Los Sres. Pelletier y Caventou, en 1820, continuaron el trabajo de Gomés, y descubrieron en el cuerpo que él habia obtenido, las propiedades de un álcali vejetal, y cambiaron el nombre de cinconino en el adoptado para las bases orgánicas conocidas en esta época. Al mismo tiempo reconocieron que las diversas especies de quina, no todas, contenian el mismo principio. La quina amarilla suministraba la quinina, de la cual se apoderó la terapéutica al momento, sacando de ella un feliz partido. Entonces hicieron conocer perfectamente las propiedades y las numerosas combinaciones de estas dos bases orgánicas. El descubrimiento de la quinina hizo época en la ciencia por la importancia incontestable de los servicios que suministraba todos los dias al arte de curar.

En el comercio se encuentran tres especies principales de quinas bien distintas, tanto por su aspecto físico cuanto por la naturaleza y las proporciones de los principios activos que encierran.

La quina gris, que es de un interés muy pequeño para el uso medicinal, debe su eficacia á la presencia de la cinconina, que se encuentra en cantidad bastante grande; por esto se emplea siempre en la preparacion de este álcali.

La quina amarilla, en la cual los Sres Pelletier y Caven-

tou han descubierto la quinina, se emplea esclusivamente para la preparacion de esta base.

La quina roja, que contiene á la cinconina y á la quinina en proporciones poco mas ó menos iguales, es muy estimada y de un precio mucho mas subido que las precedentes, lo cual no permite consagrarla á su estraccion.

Por último, en estos últimos tiempos ha hecho conocer M. Pelletier una nueva base, la *aricina*, que ha estraido de una corteza vendida como quina, y que proviene probablemente de la misma familia.

La cinconina, la quinina y la aricina se asemejan mucho. Su composicion, sus propiedades y su situacion conducen igualmente á agruparlas en una pequeña familia, como lo practicamos aquí.

Cinconina.

3325. Los Sres. Pelletier y Caventou emplean el método siguiente para proporcionarse la cinconina pura. Se tratan en caliente 2 kilógramas (4,36 libras) de quina gris quebrantada, por 6 kilógramas (13,08 libras) de alcohol. Este tratamiento se repite cuatro veces; se reunen todas las tinturas alcohólicas, y se las destila para separar todo el alcohol despues de haberle añadido cerca de 4 cuartillos de agua. Se filtra el resíduo turbio y deja sobre el filtro una sustancia rojiza de apariencia resinosa; esta se lava con agua ligeramente alcalizada por la potasa, hasta que los licores pasen incoloros. La materia que ha quedado sobre el filtro, despues de lavada con mucha abundancia de agua destilada, es de un color blanco, verdoso, muy fusible, soluble en el alcohol, y susceptible de cristalizar. Esta es la cinconina, que contiene todavía cierta cantidad de materia grasa.

Para purificarla se la disuelve en el ácido hidroclórico muy dilatado; por este medio se obtiene un licor de un color amarillo dorado que se trata por la magnesia, activando la accion por un ligero calor. El ácido débil disuelve á la cinconina y á un poco de materia grasa; la magnesia, que se emplea en esceso, descompone al hidroclorato de cinconina, y forma un precipitado que contiene á la cinconina mezclada con el esceso de magnesia. Echando la mezcla sobre un filtro despues de su completo enfriamiento, y lavada con agua, la colora desde luego en amarillo; cuando las lavaduras salen incoloras se detiene la operacion. El precipitado se deseca en el baño maría y se le trata tres veces por el alcohol hirviendo que disuelve á la cinconina. Las disoluciones producen por la evaporacion unos cristales en forma de agujas de un color blanco sucio. Estos se redisuelven en el alcohol; se hace cristalizar de nuevo la destilacion, y se obtiene una materia cristalina muy blanca y brillante. De esta manera se pueden obtener unos cristales muy blancos, lavando los primeros productos en frio con el eter sulfúrico. Estos cristales son la cinconina muy pura.

Como la cinconina no tiene usos, es muy raro hallarse en el caso de preparar esta sustancia. Pero cuando esto se ofrece se utilizan las aguas madres que provienen de la estraccion del sulfato de quinina, que contiene mucho sulfato de cinconina. Si se hubiera de tratar la quina gris para estraer la cinconina, sería mejor emplear un método análogo al que se practica para estraer la quinina de la quina amarilla ó rubia, que servirse del procedimiento primitivo de los Sres. Pelletier y Caventou.

3326. La cinconina obtenida por la evaporacion lenta de su disolucion alcohólica, se presenta en agujas prismáticas

desenvueltas; por una evaporacion rápida se deposita en placas blancas, traslucientes y cristalinas.

Esta sustancia es muy poco soluble en el agua; exige 2500 veces su peso de este líquido hirviendo para disolverse; el licor adquiere generalmente por el enfriamiento un aspecto opalino, lo que prueba que la cinconina es todavía menos soluble en frio.

La cinconina tiene un sabor amargo particular; pero este sabor tarda en desarrollarse, y tiene poca intensidad en razon de la insolubilidad de esta sustancia. Haciéndola soluble por su union con los ácidos, adquiere un sabor muy amargo, estíctico y perxistente, semejante en todo al de un cocimiento fuerte de quina, á escepcion que es menos astringente. La circonina espuesta al aire no se altera. El calor ejerce sobre ella una accion muy notable. Calentándola suavemente sobre un tubo un poco largo, la cinconina bien seca no entra en fusion; pero suministra una sublimacion cristalina. Se ha creido que la cinconina se volatilizaba; pero esto se ha admitido sin pruebas, y sería muy bueno estudiar este sublimado. La cinconina es muy soluble en el alcohol, sobre todo ayudando la accion por el calor: una disolucion alcohólica saturada á la temperatura de la ebullicion, cristaliza por el enfriamiento. Estas disoluciones son muy amargas.

Se disuelve en el eter; sin embargo, es mucho menos soluble en este líquido que en el alcohol, sobre todo en frio: tambien se disuelve, aunque en muy pequeña cantidad, en los aceites fijos, y mejor en los aceites volátiles, al menos en el aceite de trementina. Saturando este á una temperatura elevada, le abandona en gran parte bajo la forma cristalina; por el enfriamiento no se deposita de sus disoluciones en los aceites fijos.

La cinconina no se une á los cuerpos combustibles ni á los que se combinan con el oxígeno que no son ácidos. Cuando se trata la cinconina por el el iodo bajo la influencia del agua, el iodo desaparece; la base se disuelve, y el licor queda trasparente en caliente; mas por el enfriamiento se precipita un polvo blanco.

La cinconina contiene:

40 at. carbono. . . .	1528,75	78,67
22 at. hidrógeno. . .	137,27	7,06
2 at. azoe.	177,03	9,11
1 at. oxígeno. . . .	100,00	5,16
	1943,05	100,00

3327. *Subsulfato de cinconina.* La cinconina se combina, como lo hace ver M. Baup, en dos proporciones con el ácido sulfúrico. El subsulfato cristaliza en prismas romboidales de 83 y 93°. Estos cristales son ordinariamente muy cortos; estan terminados por una truncadura ó por un bisel. Esta sal es soluble en cerca de 6 partes de alcohol á 0,85 de densidad, y en 11 partes de alcohol absoluto á 13 grados. Se disuelve en cerca de 54 partes de agua á la temperatura ordinaria. Está formada de:

2 at. cinconina. . . .	3884,10	84,3
1 at. ácido sulfúrico. .	501,16	10,8
4 at. agua.	225,00	4,9
	4610,26	100,0

Calentándola en una estufa á 130°, pierde esta sal toda su agua de cristalizacion y queda absolutamente seca.

Sulfato neutro de cinconina. Añadiendo ácido sulfúrico al subsulfato de cinconina, y evaporando la disolucion hasta que forme película, se obtiene al cabo de algun tiempo la sal neutra cristalizada.

El sulfato neutro de cinconina es incoloro é inalterable por el aire á la temperatura ordinaria; pero cuando la temperatura está un poco elevada ó el aire bien seco, se vuelve ligeramente opaco. Se eflorece prontamente cuando se le espone á un calor suave; cristaliza en octaedros romboidales, y rara vez se presentan completos; estos cristales se dejan dividir con facilidad en direccion perpendicular al grande eje, en capas limpias y brillantes.

Esta sal es soluble en cerca de la mitad de su peso de agua á 14°. Se disuelve en un poco menos de su peso de alcohol, cuya densidad sea 0,85 á 14°, y en un peso igual de alcohol absoluto á la misma temperatura. El eter sulfúrico no le disuelve. La composicion de este cuerpo es:

1 at. cinconina. . . .	1942,05	67,24
1 at. ácido sulfúrico.	501,16	17,24
16 at. agua.	900,00	15,52
	3343,21	100,00

Hidroclorato de cinconina. Esta sal, tal cual se la obtiene neutralizando exactamente la cinconina por el ácido hidroclórico débil, parece ser una subsal. Es muy soluble en el agua; cristaliza en agujas sin forma determinable; se disuelve en el alcohol; el eter sulfúrico solo disuelve una peque-

ña cantidad; funde á una temperatura inferior á la del agua hirviendo, y contiene, segun los Sres. Pelletier y Caventou:

2 at. cinconina. . .	3884,10	89,5
1 at. ácido hidroclórico.	455,14	10,5
	4339,24	100,0

La cinconina seca, espuesta á la accion del gas ácido hidroclórico seco, se combina con él y forma un compuesto que M. Liebig considera como la sal neutra.

Este contiene:

1 at. cinconina. . .	1942,05	81,0
1 at. ácido hidroclórico.	455,14	19,0
	2397,19	100,0

Nitrato de cinconina. Para preparar el nitrato de cinconina, es necesario emplear ácido nítrico muy dilatado; porque este ácido, en el estado concentrado, reacciona sobre los elementos de la cinconina. Esta sal posee un carácter muy notable; cuando la disolucion está bastante concentrada, bien sea en caliente, bien en frio, una porcion del nitrato se separa en glóbulos de apariencia oleaginosa. Si se cubren estos glóbulos de agua, se convierten al cabo de algunos dias en un grupo de cristales muy regulares. Este carácter distingue á la cinconina y á la quinina, que le posee tambien, de los otros álcalis orgánicos.

Clorato de cinconina. Este se obtiene disolviendo la cinconina por el ácido hidroclórico. Cristaliza en hermosos pe-

nachos voluminosos y perfectamente blancos. Desde luego se funde por la accion del calor; pero aumentando mas la temperatura se descompone con esplosion, es menos fusible, y se descompone con mayor prontitud que el clorato de quinina. Segun Serullas, contiene esta sal $Ch^2 O^5 + 2$ cinconina.

Iodato de cinconina. Este se prepara por el ácido iódico disuelto en la cinconina. Se obtienen por evaporacion unos cristales prismáticos muy finos, que se agrupan bajo la forma de penachos, que se asemejan á los del amianto. M. Serullas ha encontrado en ellos $I^2 O + 2$ cinconina.

Fosfato de cinconina. El fosfato de cinconina es muy soluble; solo produce unos rudimentos de cristales, ó se presenta bajo la forma de placas trasparentes.

Arseniato de cinconina. El ácido arsénico forma con la cinconina una sal neutra muy soluble que cristaliza dificilmente.

Acetato de cinconina. El ácido acético disuelve á la cinconina; el licor es siempre ácido, sea cualquiera el esceso de cinconina que se haya empleado. Este acetato, evaporado con el auxilio del calor, deja depositar por el enfriamiento unos granos pequeños ó unas lentejuelas traslucientes. Lavando estos pequeños cristales pierden su ácido y son poco solubles. Cuando, por el contrario, se evapora lentamente la disolucion hasta sequedad, produce una masa gomosa, que se descompone por el agua fria en acetato ácido que se disuelve, y en subacetato que queda en el fondo del licor. Un esceso de ácido determina la completa disolucion de la sal.

Oxalato de cinconina. El ácido oxálico forma con la cinconina una sal neutra muy poco soluble en frio, y que adquiere mas solubilidad cuando se le añade un esceso de ácido. A este cuerpo se le obtiene fácilmente vertiendo

oxalato de amoniaco en una sal de cinconina neutra y soluble. Inmediatamente se forma un precipitado blanco insoluble en el agua fria; pero el agua hirviendo disuelve unas cantidades muy sensibles. El ácido oxálico en esceso le redisuelve fácilmente; esta sal es muy soluble en el alcohol, sobre todo en caliente; una parte se precipita por el enfriamiento.

Tartrato de cinconina. El tartrato de cinconina es poco soluble; los tartratos alcalinos precipitan tambien á las sales solubles de cinconina. Esta sal, sin embargo, es mas soluble que la precedente.

Agalato de cinconina. El ácido agálico forma con la cinconina una sal neutra poco soluble en frio, pero mas soluble por medio del calor. Los licores que la contienen se enturbian por el enfriamiento, y se hacen lechosos; pero al cabo de algunas horas se aclaran, y se encuentra el agalato de cinconina bajo la forma de pequeños cristales granugientos y traslucientes.

Las sales de cinconina que se han considerado como neutras pueden mirarse como unas bisales; las subsales serán entónces unas sales neutras, y el peso atómico de la cinconina será doble. Esta reflexion se aplica á la quinina y á todas las otras bases orgánicas probablemente.

QUININA.

3328. A este importante álcali vejetal se le puede estraer de la quina amarilla, siguiendo el procedimiento que los señores Pelletier y Caventou emplearon al principio para estraer la cinconina de la quina gris. Pero en la actualidad es mas sencillo el servirse del sulfato de quinina que se encuentra

en el comercio. Este se disuelve en el agua, y se precipita de él la quinina por un álcali dilatado. Se emplea con preferencia para este tratamiento al amoniaco; la quinina se precipita en forma de copos blancos que se coloran ordinariamente un poco durante su desecacion.

La quinina no cristaliza sino con mucha dificultad. Durante mucho tiempo se ha creido que no se la podia obtener bajo esta forma. M. Pelletier ha sido el primero que ha hecho ver que disolviéndola en el alcohol á 40°, y abandonando la disolucion en un sitio frio y seco, se obtienen por medio de una evaporacion espontánea unos penachos del aspecto de la seda y de una forma indeterminable. Tambien se la puede obtener cristalizada por medio del alcohol, disolviendo en caliente en este vehículo al precipitado blanco que se obtiene, precipitando el sulfato de quinina por el amoniaco. Se añade un poco de amoniaco á la disolucion caliente, y por el enfriamiento del licor se obtiene la quinina en forma de agujas muy finas, brillantes y del aspecto de la seda, privadas enteramente de amoniaco.

Por último, los Sres. Enrique y Delondre han indicado recientemente el siguiente procedimiento. Se toma una sal de quinina cristalizada y muy pura; se la disuelve en una gran cantidad de agua, y se precipita la quina por el amoniaco. Cuando el depósito se ha lavado se le disuelve en el alcohol débil y se añade agua á la disolucion hasta que se haga lechosa. En este estado se la abandona al aire libre, y en pocos dias las porciones que se han precipitado bajo la forma de una resina fluida se cambian en cristales irradiados. Las paredes del vaso se cubren tan bien de unos cristales semejantes, que tienen la forma de unos prismas largos de seis caras, y son eflorescentes.

3329. La quinina cristalizada es un hidrato. Cuando se someten estos cristales á la accion del calor, se reblandecen desde luego y despues se reducen en un polvo blanco. No cambian de estado sino á una temperatura superior á 150 ó á 155° centígrado, á la cual se funden y pierden el agua que contienen. Enfriando la quinina repentinamente se vuelve en seguida amarilla, trasluciente y friable como la colofana. Cuando está bien pura y se la deja solidificar con lentitud despues de su fusion, toma un aspecto de moaré, una fractura fibrosa y se vuelve opaca. En todos los casos una vez fundida es anhidra. Por el enfriamiento se hace fuertemente eléctrica, y toma la electricidad resinosa.

La quinina precipitada se hallan una y otra en el estado de hidrato. La quinina anhidra en presencia del agua; se infla al cabo de algun tiempo y vuelve á pasar al estado de hidrato.

La quinina posee un sabor muy amargo que recuerda enteramente el de la quina. Es mucho mas amarga que la cinconina. Trasforma en azul el papel de tornasol enrojecido por un ácido y forma con los ácidos unas sales perfectamente definidas que poseen un aspecto nacarado particular. Es un poco soluble en el agua porque una parte de quinina se disuelve en 200 partes de agua hirviendo. El alcohol la disuelve en gran cantidad y la abandona ordinariamente bajo la forma de una masa blanda biscosa que se endurece al aire y toma un aspecto resinoso. Se disuelve en mayor cantidad en el eter que la cinconina.

La quinina anhidra ha sido analizada por M. Pelletier y por mí. M. Liebig ha verificado despues este análisis y ha encontrado para este cuerpo la composicion siguiente:

40 at. carbano. . . .	1528,75	74,39
34 at. hidrógeno. . .	149,75	7,25
3 at. azoe. . . .	177,03	8,62
2 at. oxígeno. . . .	200,00	9,74
	2055,53	100,00

Cuando se tratan las quinas para estraer esta base se obtiene ordinariamente sea cualquiera el procedimiento que se haya empleado una mezcla de quinina y de cinconina bien sea libres bien en el estado de sales. Para separarlas cuando estan libres se las disuelve en el alcohol y se evapora la disolucion hasta cierto punto; la cinconina cristaliza por el enfriamiento, y la quinina que es mas soluble queda mezclada con una pequeña cantidad de cinconina en la disolucion. Reiterando este tratamiento, se llega muy cerca de una purificacion exacta. Tambien se puede hacer digerir la mezcla en el eter que disuelve á la quinina y deja á la cinconina.

Si las dos bases estan en el estado de sulfatos, se concentra la disolucion hasta cierto punto; el sulfato de quinina cristaliza el primero como menos soluble; el agua madre retiene al sulfato de cinconina mezclado con una cantidad de sulfato de quinina.

3330. *Sulfatos de quinina.* Existen dos sulfatos de quinína, uno neutro y otro con esceso de base. Ordinariamente se emplea en medicina la última de estas sales.

Las propiedades eminentemente frebrífugas de los sulfatos de quinina les han dado una alta importancia como medicamento. Su preparacion se hace muy en grande y ha dado lug r á un ramo de industria nuevo con que los Sres. Pelle-

tier y Caventou han dotado á su pais. En Francia es donde se prepara la mayor parte del sulfato de quinina que se consume en el mundo civilizado, lo cual hace la esportacion de este producto muy considerable. En Paris no se preparan menos de ciento veinte mil onzas por año.

Se conocen muchos procedimientos, para estraer los sulfatos de quinina de las quinas: voy á entrar en algunos detalles sobre este punto.

Los Sres. Pelletier y Caventou tratan la quina rubia ó amarilla por el alcohol, evaporan la tintura alcohólicaen vasos cerrados, y despues tratan al resíduo por el ácido hidroclórico que disuelve á la quinina y al mismo tiempo á otros principios que se encuentran en este resíduo. Entonces se trata este hidroclorato de quinina impuro por un esceso de magnesia que precipita la quinina. Se lava esta base con el esceso de magnesia con el agua pura y por último se disuelve la quinina por el alcohol y se la obtiene despues de la evaporacion de este líquido en un estado de pureza bastante grande. En este estado, se la trata por el ácido sulfúrico débil para convertirla en sulfato.

Este procedimiento tan largo y dispendioso, fué indicado como procedimiento analítico; pero cuando la quinina se adoptó como medicamento fué necesario buscar unos medios mas espedítos. M. Enrique, hijo, ha hecho conocer un procedimiento corto y económico que consiste principalmente, en tratar la quina por el agua acidulada é hirviendo, que separa la quinina, y reemplaza la magnesia por la cal para descomponer la sal de quinina, que se forma de esta manera. Este procedimiento con algunas ligeras modificaciones, es el que se emplea actualmente para fabricar en grande al sulfato de quinina: hé aquí al poco mas ó menos como se procede.

Se reduce la quina amarilla á polvo, se la hace hervir con ocho á diez partes de agua á la cual se añade 12 por 100 de ácido sulfúrico concentrado ó mejor, 25 por 100 de ácido hidroclórico. Se mantiene la ebullicion durante una hora á lo menos, en seguida se pasa esta decocion al través de una tela, y el resíduo se somete á una segunda y aun á una tercera ebullicion, empleando las mismas cantidades de agua. Se procede á estas decociones hasta que el resíduo no tenga sabor.

Cuando las decociones son frias, se añade á ellas una lechada de cal en pequeñas porciones, teniendo cuidado de agitarla sin cesar para favorecer la accion de esta base sobre el licor ácido. Se ensaya de tiempo en tiempo el líquido por medio de los papeles reactivos. Es necesario poner un esceso de cal, para formar una laca insoluble con la materia colorante; sin esta precaucion se haria el tratamiento muy difícil. Los productos serian de mala calidad. Desde que la decocion se hace alcalina pierde su color rojizo y pasa al gris subido; en seguida se forma un precipitado en forma de copos de un color gris rojizo.

Cuando el depósito está bien formado se le vierte sobre unas telas y se le deja escurrir; despues se le somete á una presion bien graduada.

Las aguas que corren bien sea de las telas, bien por la presion, se reunen en un mismo recipiente; con el tiempo producen un nuevo depósito.

Por medio de la presion se obtiene un precipitado calcáreo en forma de torta que es necesario tratar por el alcohol para separar la quinina. Unos tienen la costumbre de desecar este precipitado calcáreo antes de tratarle por el alcohol: otros le tratan inmediatamente por este líquido; en este últi-

mo caso hay necesidad de emplear el alcohol mas fuerte. Pero como la materia tiene poca cocion, el alcohol la penetra con mas facilidad. Cuando se deseca completamente la torta se las reduce en seguida á polvo fino, despues se la hace macerar en caliente con el alcohol á 34°. Estas maceraciones que se hacen en vasos cerrados y en el baño maría, se reiteran en tanto que el alcohol se colora sensiblemente y adquiere un sabor amargo; pero los últimos líquidos se ponen á parte, para tratar los precipitados calcáreos que estan sin apurar.

Los licores alcohólicos cargados de quinina, se someten en seguira á la destilacion, y se retiran cerca de las tres cuartas partes del alcohol empleado. Al resíduo se le añade ácido sulfúrico dilatado en agua hasta que enrojezca el papel del tornasol. Se evapora el licor ácido hasta una cantidad conveniente indicada por el hábito, se le deja enfriar, y al dia siguiente se le encuentra trasformado en una masa de sulfato cristalizado en forma de agujas.

El sulfato se recoge sobre unas telas, en las cuales se le deja escurrir y se le somete gradualmente á la prensa.

Se recogen las aguas madres para tratarlas separadamente por unas evaporaciones y cristalizaciones sucesivas. Sin embargo, es preferible dilatarlas en agua, precipitar la quinina por la cal, y volver á tratar el precipitado por el alcohol y por el ácido sulfúrico, como la operacion primitiva.

No siendo bastante blanco el sulfato moreno prensado se le disuelve en una cantidad suficiente de agua, despues se la hace hervir algunos instantes con carbon animal para decolorarle. Se filtra en caliente y con rapidez, y el licor claro se recoge en unos barreños, donde se añade muchas veces un

poco de ácido sulfúrico para facilitar la cristalizacion que se verifica ordinariamente de un dia para otro. Despues de este tiempo se pone el sulfato á escurrir y luego se le recoge sobre unos cedazos y en ellos se le deseca.

Esta desecacion exige mucho cuidado porque por poco que pase del punto conveniente, la sal se eflorece y los cristales se convierten en harina.

Por este medio una libra de quina buena produce ordinariamente tres dracmas y 50 granos, ó tres dracmas y 65 granos de sulfato de quinina. Se puede pasar este término en algunos granos, pero es necesario emplear para esto el alcohol á 40° en el tratamiento, lo cual destruye el beneficio.

Esta fabricacion consume una gran cantidad de alcohol, que la pone siempre bajo la fastidiosa vigilancia de los agentes del fisco. El precio del alcohol que se pierde en las operaciones, es por otra parte bastante considerable y por lo tanto se ha buscado el modo de evitar el empleo de este vehículo. Nada parece mejor con respecto á este punto, que el procedimiento por el cual M. Pelletier ha obtenido un privilegio de invencion. Cuando se obtienen las tortas secas de quinina y de cal á la manera ordinaria, se las trata por la esencia de trementina que disuelve la quina.

Agitando esta disolucion con agua acidulada por el ácido sulfúrico, abandona la quinina que se convierte en sulfato. Dejándola reposar sobrenada la esencia y se la puede emplear de nuevo mientras se evapora el sulfato como de ordinario. Parece que por este procedimiento, se obtiene 1/20 menos de quinina, que por el procedimiento precedente, lo cual impide el servirse de él; pero se puede esperar que con algunas modificaciones se llegará á estraer la totalidad de este producto. En todo caso si se quisiera obtener la quinina

en América, este pocedimiento mereceria la preferencia sobre todos los demás, por su sencillez.

3331. Debo hacer aqui mencion de otros dos procedimientos que difieren esencialmente de los que acabamos de describir. M. Badollér hace hervir una parte de quina rubia en 8 partes de agua alcalina, cuya propiedad adquiere por medio de la potasa cáustica. El licor hirviendo debe tener un sabor fuerte de legía. Despues de un cuarto de hora de ebullicion se retira el fuego y se le deja enfriar. La mezcla se pasa por espresion al través de una tela espesa, se lava el resíduo muchas veces, y se le somete á la presion. A la quina legibiada se la calienta ligeramente con agua, añadiendo á esta poco á poco, ácido hidroclórico, hasta que el licor se vuelva ácido. Cuando se encuentra á punto de hervir, se le pasa y se le añade sulfato de magnesia y despues potasa cáustica. Se recoge el precipitado, se le hace secar y se le trata por el alcohol y el ácido sulfúrico.

M. Stoltze hace hervir una parte de quina en polvo con 6 veces su peso de agua á la cual añade cal. Se esprime y se hace digerir, la masa esprimida con una cantidad de ácido hidroclórico, igual á la $^1/_{16}$ parte del peso de la corteza. Se filtra la disolucion, se la concentra y se la precipita por la potasa cáustica. De esta manera se obtiene una mezcla de cal y de quinina que se separa por medio del alcohol y aun directamente por el ácido sulfúrico dilatado.

Estos procedimientos tienen por objeto el retener en la misma corteza á los álcalis vejetales, mientras que se disuelve por medio del agua alcalina á los ácidos, á las materias colorantes y estractivas, á la goma etc. En la actualidad apenas se emplean estos medios, porqué distan mucho de valer tanto como el procedimiento precedente.

Por estos diversos procedimientos se puede obtener por otra parte, el sulfato neutro ó el sulfato báxico según conviene, y esto está en relacion con la cantidad de ácido que se emplea. Muchas veces se obtienen mezclados en las preparaciones en grande; pero se prepara ordinariamente el sulfato báxico, que es el que se ha conocido primero y que presenta diversas ventajas para el uso medicinal. Hé aqui las propiedades de estos dos cuerpos.

3332. *Sulfato báxico de quinina.* Esta sal, se eflorece prontamente por la accion del aire. Se disuelve en 740 partes de agua á 13°, y en cerca de 30 partes á 100°. Se necesitan 80 partes de alcohol, cuya densidad sea de 0,85 para disolver esta sal á la temperatura ordinaria. Si el alcohol está hirviendo la sal se disuelve en mucha mayor proporcion. Despues de una evaporacion conveniente, cristaliza esta sal en lentejuelas ó en agujas estrechas, largas, ligeramente flexibles y dotadas de un brillo nacarado. Calentándole se funde fácilmente y entonces se asemeja á la cera fundida. A una temperatura elevada toma un hermoso color rojo y concluye por arder sin dejar residuo. El sulfato báxico cristalizado contiene :

2 at. quinina. . . .	4111,06	74,6
1 at. ácido sulfúrico. .	501,16	9,1
16 at. agua. . . .	900,00	16,3
Sub-sulfato cristalizado. .	5512,22	100,0

De estos 16 at. de agua, se desprenden 12 cuando se hace eflorecer la sal, entonces retiene 4 at. de agua y se encuentra compuesta de :

2 at. quinina.	. . .	4111,06	84,9
1 at. ácido sulfúrico.	. .	501,16	10,3
4 at. agua.	. . . .	225,00	4,8
Sub-sulfato eflorecido	. . .	4837,22	100,0

Segun M. Baup, desecando este último á la estufa pierde lo restante de agua, y se encuentra compuesta de :

2 at. quinina.	. . .	4111,06	89,1
1 at. ácido sulfúrico.	. .	501,16	10,9
Sub-sulfato anhidro	. .	4612,22	100,0

M. Liebig encuentra por el contrario al subsulfato seco á 120° la misma composicion que al subsulfato eflorecido y parece que el subsulfato anhidro no se puede obtener. Este punto exige por lo tanto nuevos ensayos.

Este subsulfato posee una propiedad muy notable que M. Callaut de Anneoy ha observado el primero; cuando se le espone á una temperatura de 100° se hace luminoso. El frotamiento aumenta mucho esta fosforescencia, y el cuerpo frotado se encuentra cargado de electricidad vítrea muy sensible al eletróscopo.

Sulfato neutro de quinina. Esta sal se distingue y se separa facilmente de la precedente por su mayor solubilidad en el agua; es la que se origina siempre cuando la cristalizacion se verifica en presencia de un esceso de ácido sulfúrico. Enrojece el papel del tornasol, pero su sabor no es ácido.

El sulfato neutro de quinina es soluble en 11 partes de agua á 13° centígrado, y en 8 partes solamente á la temperatura de 22° centígrado. A los 100° se funde en su agua de cristalizacion, es mucho mas soluble en caliente que en frio en el alcohol débil, así como en el alcohol absoluto. Los cristales que se forman en este último líquido se convierten en polvo cuando se los espone al aire.

Cristaliza en prismas rectangulares, que son ya compridos, ya de base cuadrada. Estos terminan por una trincadura ó por dos, tres, ó cuatro facetas. Esta sal cristaliza ordinariamente en pequeños prismas en forma de agujas, y para obtener unos cristales algo voluminosos, es necesario evaporar la disolucion á la estufa. Se eflorece por el contacto del aire y está compuesta de:

1 at. quinina. . . .	2055,53	59,4
1 at. ácido sulfúrico. .	501,16	14,3
16 at. agua.	900,00	26,3
	3456,69	100,0

El precio subido del sulfato de quinina y su gran consumo han dado lugar al fraude falsificando esta sustancia. Para esto la han mezclado con el azucar, con el sulfato de cal cristalizado en agujas, con el ácido bórico, con el ácido margárico etc. Facilmente se reconoce la presencia de una materia mineral, tal como el yeso ó el ácido bórico, quemando una porcion de la sal en que se sospecha el fraude, porque en este caso la materia mineral permanece intacta.

La presencia del azucar y la del ácido margárico se reconoce tambien por la incineracion de la sal, á causa del olor ca-

racterístico, que estos dos cuerpos desprenden al quemarse. Al ácido margárico se le puede separar por medio del ácido hidroclórico débil, que no le disuelve. El azucar siendo mucho mas soluble que los sulfatos puede reconocerse tambien en virtud de esta propiedad, ó mejor todavia disolviendo la sal en el agua, descomponiéndola por un esceso de barita, filtrando el licor separando la barita libre por una corriente de ácido carbónico y evaporando el líquido que entonces no contiene otra cosa que azucar.

3333. *Hidroclorato de quinina.* Esta sal es mas soluble que el sulfato de quinina y menos que el hidroclorato de cinconina. Difiere tambien de este último por su aspecto nacarado.

Segun los Sres. Pelletier y Caventou, no contendrá enteramente 7 por 100 de ácido hidroclórico, mientras que M. Liebig ha encontrado, que la quinina, espuesta á una corriente de gas hidroclórico seco, absorve una cantidad tal, que el compuesto contiene cerca de 18 por 100. Es de creer por lo tanto que existen dos hidrocloratos de quinina.

La sal neutra obtenida por M. Liebig, contiene :

1 at. quinina. . . .	2055,53	81,9
1 at. ácido.	455,14	18,1
	2510,67	100,0

Nitrato de quinina. El ácido nítrico se une facilmente á la quinina y forma con ella un nitrato que por la concentracion de los licores se separa bajo la forma de un líquido oleaginoso, y que como el de cinconina cristaliza al cabo de cierto tiempo.

Iodato de quinina. Cuando se satura el ácido iódico disuelto por la quinina despues de concentrado y filtrado en caliente el licor, no tarda en cristalizar por el enfriamiento, en agujas del aspecto de la seda.

Clorato de quinina. Este se prepara de la misma manera que la sal precedente. El clorato de quinina se presenta bajo la forma de prismas muy desenvueltos que se reunen en grupos. Calentándole se funde en un líquido incoloro, que se solidifica por el enfriamiento con el aspecto de un barniz trasparente; si se continua calentándole se descompone de repente produciendo una esplosion.

Fosfato de quinina. Esta sal se distingue del fosfato de cinconina, en que cristaliza con mucha facilidad; se presenta en pequeñas agujas blancas un poco nacaradas, y es soluble en el alcohol.

Arseniato de quinina. El arseniato de quinina, se asemeja mucho por su aspecto al fosfato de quinina, pero sin embargo es menos nacarado. Si se le compara con el arseniato de cinconína que no cristaliza, se encuentra en la comparacion de estas dos sales un medio de distinguir la cinconina de la quinina.

Acetato de quinina. La quinina al unirse al ácido acético se conduce de otro modo que la cinconina; esta forma una sal incristalizable interin es ácida, mientras que el acetato de quinina, ligeramente ácido cristaliza con mucha facilidad. A cierto grado de evaporacion, se trasforma la disolucion en una masa cristalina formada de agujas anchas, largas y nacaradas. Por una evaporacion mas lenta las agujas planas y hojosas se agrupan en estrellas y forman masas mamelonadas que presentan un aspecto particular. Esta sal es poco soluble en frio. Cuando está coloreada se la puede blan-

quear lavándola con agua fria, pasa á ocupar la parte inferior del vaso y se precipita en filamentos anchos del aspecto de la seda con reflejos brillates: en el agua hirviendo se disuelve en mayor cantidad, su disolucion saturada en caliente se trasforma en masa por el enfriamiento.

Oxalato de quinina. El ácido oxálico forma con la quinina una sal neutra muy poco soluble en frio. Esta sal se disuelve sin embargo en una cantidad de agua hirviendo y su disolucion saturada se trasforma por el enfriamiento en una masa nacarada formada de agujas. Se disuelve en un esceso de ácido oxálico y forma una sal ácida que cristaliza tambien en agujas.

El oxalato neutro de quinina es muy soluble en el alcohol y como se disuelve en mayor cantidad en caliente que en frio, se le puede obtener cristalizado en agujas muy blancas. Vertiendo ácido oxálico en una sal soluble de quinina se forma un precipitado blanco que es el oxolato de quinina. Esta sal se prepara con mayor facilidad por doble descomposicion, estando los licores un poco concentrados.

Tartrato de quinina. El tartrato de quinina difiere poco del oxalato de lo misma base: parece sin embargo un poco mas soluble.

Agalato de quinina. El ácido agálico forma precipitados en todas las sales dobles de quinina siempre que las disoluciones no esten demasiado dilatadas. Los agalatos alcalinos son todavia mas sensibles á la presencia de la quinina. El ácido agálico se une directamente á la quinina y forma una sal neutra muy poco soluble en frio. Esta sal se disuelve en caliente; los licores se hacen lactescentes por el enfriamiento y se forma un depósito siempre opaco. El agalato de quinina es soluble en el alcohol y en un esceso de ácido.

Tannato de quinina. Las infusiones y las tinturas de nuez de agalla precipitan á la quinina de sus disoluciones. Parece que obran por el tannino que contienen, por que el tannino puro precipita á las sales de quinina en un color blanco. El precipitado poco soluble en el agua se disuelve en el ácido acético.

ARICINA.

PELLETIER Y CORIOL, *Diar, de farm.* tom. V, pag. 575.
PELLETIER, *An. de quím. y de fis.*, tom. LI, pag. 184.

3334. La aricina ha sido descubierta en 1829 por los Sres. Pelletier y Coriol, en una corteza venida de América de que habian introducido por fraude en el mismo Perú, con la quinina que se espendia para la Europa. El orígen botánico de esta corteza que se parecia mucho por su aspecto á la quina amarilla, no está todavia perfectamente conocido.

Cuando se somete esta corteza á las operaciones puestas en uso para la estraccion de la quinina, y la cinconina de las quinas, se obtiene una materia blanca cristalizable, que por los caractéres físicos se asemeja á la cinconina, pero que difiere mucho de ella por la reunion de sus propiedades químicas.

La aricina es enteramente insoluble en el agua, así que al principio parece que no tiene sabor, sin embargo al cabo de algun tiempo deja en la boca una sensacion caliente y acerba; disuelta en un ácido, su sabor se desenvuelve y se hace muy amargo. Cuando se la calienta se funde con la quinina á una temperatura inferior á la que determina su descompsicion y no se volatiliza como la cinconina.

La aricina posee las propiedades ordinarias de los álcalis vejetales; se combina con los ácidos y los satura.

Su combinacion con el ácido sulfúrico no es cristalizable en el agua. Cuando se disuelve este sulfato y la disolucion es neutra se trasforma por el enfriamiento, en una jalea blanca que retiembla como lo haria una disolucion de itrocola en la leche de almendras. La masa gelatinosa abandonada al aire seco, se reduce en una meteria cornea que ayudada del agua hirviendo puede volver á tomar el estado gelatinoso.

Este sulfato disuelto en el alcohol hirviendo cristaliza en agujas del aspecto de la seda y se asemejan al sulfato de quinina. Cuando se añaden á la disolucion gelatinosa del sulfato algunas gotas de ácido sulfúrico se forma otro sulfato que cristaliza en agujas aplanadas. La accion del ácido nítrico sobre la aricina es característica; en efecto si se hace uso para disolverla del ácido nítrico concentrado, inmediatamente toma una tinta verde muy intensa; si el ácido es un poco débil el color es mas claro, y si el ácido está muy dilatado se disuelve la materia pero sin coloracion.

Coloreando la aricina en verde el ácido nítrico reacciona sobre ella y la altera en su constitucion; cuando el ácido está bastante dilatado para producir una disolucion incolora se obtiene una simple combinacion entre el ácido y el álcali, que es un nitrato de aricina.

La aricina posee segun M. Pelletier la composicion siguiente:

40 at. carbono. . . .	1530,4	70,9
24 at. hidrógeno. . .	150,0	6,9
2 at. azoe. . . .	177,0	8:3
3 at. oxígeno. . .	300,0	13,9
	2157,4	100,0

3335. Al aproximar esta composicion á la de la cinconina y la de la quinina, se advierte que existe entre estas tres materias una relacion muy notable, y que se las puede representar como formadas de un radical comun, unido á 1, 2, 3 átomos de oxigeno. Corriendo un poco el hidrógeno de la cinconina se tendrá en efecto:

$(C^{40}\ H^{24}\ Az^{2}) + O = $ Cinconina.
$(C^{40}\ H^{24}\ Az^{2}) + O^{2} = $ Quinina.
$(C^{40}\ H^{24}\ Az_{2}) + O^{3} = $ Aricina.

Estricnina.

Pelletier y Caventou, *An. de quim., y de fis.*, tom. X, pag. 142.
Pelletier y Caventou, *An. de quim y de fis.*, tom. VIII, pag. 305.
Enrique, *Diar. de famr.* tom. VIII, pag. 401.
Coriol, *Diar. de farm.* tom. XI, pag. 492.
Robiquet, *Diar. de farm.* tom. XI, pag. 580.
Pelletier y Dumas, *An. de quím. y de fis.*, tom. XXIV, pag. 176
Enrique, hijo, *Diar. de farm.*, tom. XVI, pag. 752.

LIEBIG, *An. de quim., y de fís.* tom. XLVII, pag. 171; y tom. XLIX, pag. 244.

WITTSOCK, *Tratado de quim., de M. Bercelius*, tom. V, pag. 142.

3336. La estricnina ha sido descubierta en 1818 por los Sres. Pelletier y Caventou. Existe esta sustancia en muchas especies del género estricnos, y particularmente en la nuez vómica (*strictinos nux vómica*), en el haba de San Ignacio (*strictinos ignatia*), y en la madera de culebra (strictinos colubana). Despues la encontraron tambien en una preparacion venenosa que empleaban los salvages para emponzoñar sus flechas que designaban bajo el nombre upastiente. En estas diferentes materias se encuentra mezclada con brucina que es otra base orgánica de la cual se la separa con mucha dificultad.

Se han propuesto muchos procedimientos para la estraccion de la estricnina.

a. El primero debido á M. Pelletier y Caventou se aplica al tratamiento del haba de S. Ignacio. Este consiste en raspar esta sustancia; tratarla por el eter sulfúrico y despues un gran número de veces por el alcohol hirviendo. La evaporacion del alcohol deja una materia de un pardo amarillento muy amargo y soluble en el agua y en el alcohol. A esta materia se la trata por una disolucion de potasa cáustica: se forma un precipitado que lavado con el agua fria suministra una materia blanca cristalizada y de una amargura escesiva; esta es la estricnina.

b. Para estraer la estricnina de la nuez vómica, se hace un estracto alcohólico que se disuelve en el agua. Al licor se añade el subacetato de plomo hasta que deja de formar pre-

cipitado. La estricnina queda en disolucion unida al ácido acético. El licor contiene además una materia colorante y ordinariamente un esceso de subacetato de plomo. El plomo se separa por el hidrógeno sulfurado; se filtra y se hace hervir el licor con la magnesia que precipita la estricnina. Se lava esta con agua fria; se la redisuelve en el alcohol que la separa del esceso de magnesia que se ha empleado, y por la evaporacion del alcohol se la obtiene en un estado de pureza perfecto. Por este procedimiento se estrae la estricnina de la madera de culebra.

c. N. Enrique trata muchas veces por el agua la nuez vómica reducida á polvo, y evapora estas decociones hasta la consistencia del jarabe espeso. Despues añade por pequeñas porciones cal pulverizada, teniendo cuidado de poner un ligero esceso. La cal produce una sal insoluble con el ácido irasúrico, que parece estar combinado con la estricnina en la nuez vómica y al mismo tiempo precipita á la estricnina y lagunas otras sustancias. Se prolonga el contacto durante muchas horas; se lava el depósito, se le trata en caliente, y muchas veces por el alcohol á 38°, que disuelve la estricnina y algunas materias colorantes.

Se destila en el baño maría la disolucion alcohólica, y se obtiene por resíduo la estricnina que se presenta bajo la forma de cristales brillantes, y una pepueña cantidad del líquido muy coloreado que contiene tambien estricnina y que se trata separadamente. Disolviendo muchas veces los cristales por el alcohol, y mejor todavía, combinándolos con el ácido nítrico, haciendo cristalizar el nitrato disolviéndole en el agua, y precipitándole por el amoniaco, se obtiene la estricnina muy pura.

Una kilógrama (2,18 libras) produce por este procedi-

miento de 5 á 6 gramas (de 100 á 120 granos) de estricnina.

d. Segun M. Coriol es necesario tratar muchas veces la nuez vómica pulverizada groseramente por el agua fria. Los licores acuosos se evaporan con precaucion hasta la consistencia de jarabe, y se tratan por medio del alcohol que produce un depósito gomoso, que se lava sobre una tela con alcohol y que despues se somete á la accion de la prensa. Se reunen con cuidado todos los licores alcohólicos, y se los evapora en el baño maría hasta la consistencia de estracto. Este, casi enteramente compuesto de igasurato de estricnina, se disuelve en el agua fria que separa cierta cantidad de materia grasa. Se añade nueva cantidad de agua hasta que el licor deje de enturbiarse, y en seguida se eleva un poco la temperatura del líquido claro, y se vierte sobre él una lechada de cal para descomponer todo el igasurato de estricnina, y dejar un pequeño esceso de materia calcárea. El precipitado bien escurrido se somete á la presion, se le deseca, y en seguida se trata por el alcohol hirviendo que disuelve á la estricnina. Por último, se obtiene esta por la evaporacion en el baño maría.

En este estado, retiene todavía un poco de materia colorante y de brucina. Para obtenerla pura se la hace macerar durante algun tiempo con el alcohol debilitado que disuelve á la brucina y á la materia colorante; por último, para obtenerla cristalizada se la redisuelve en el alcohol hirviendo y se abandona la disolucion á una evaporacion espontánea.

e. Este procedimiento tiene el inconveniente de presentar una ejecucion muy lenta; M. Enrique, hijo, indica el método siguiente como el de mejor éxito entre todos los que se han propuesto.

Se toma la nuez vómica reducida á polvo bastante fino,

bien sea por medio de un mazo ó bien en un molino, despues de haberla reblandecido al vapor y secado. Se la trata al calor del baño maría por el alcohol á 32° acidulado por medio del ácido sulfúrico; se emplean para una kilógroma de nuez vómica 40 á 50 gramas (891 á 1000 granos) de ácido, y de 4 á 5 litros (de 8 á 10 cuartillos) de alcohol.

Se hacen dos tratamientos por medio del alcohol, y los licores que resultan se reunen y mezclan con los que provienen de la espresion del resíduo.

Entonces se añade cal viva reducida á polvo y en esceso para saturar al ácido y precipitar á la materia colorante. Se decanta el licor alcohólico que sobrenada y que tiene un aspecto de ambar muy ligero; se lava el depósito en alcohol, se le esprime y se filtran con cuidado los licores.

Estando estos mezclados y destilados, dejan en el alambique una materia morena, verdosa, pegajosa y alcalina que se satura con el agua muy débilmente acidulada por el ácido sulfúrico, hidroclórico ó acético. El licor neutro se filtra, se le concentra si está demasiado dilatado, y se le precipita en frio por un ligero esceso de amoniaco.

Por esta operacion se produce un precipitado que se lava, y que se hace digerir en caliente con el alcohol á 18° para separar la brucina.

La estricnina se disuelve en seguida por el alcohol hirviendo á 36°, y se trata por un poco de carbon animal; esta sustancia cristaliza por el enfriamiento.

En cuanto á la disolucion alcohólica de brucina se la evapora al baño maría, despues se satura el resíduo por un ácido muy dilatado. Añadiendo amoniaco á la sal de brucina, se precipita este alcali que se redisuelve en el álcohol, y se

deja evaporar espontáneamente esta disolucion para obtener la brucina cristalizada.

f. Por último, segun Wiltstock una libra de nuez vómica puede suministrar por medio del procedimiento siguiente: 40 granos de nitrato de estricnina y 30 granos de nitrato de brucina.

Para esto se hace hervir la nuez vómica con el alcohol á 0,94 de densidad; se decanta el licor y se seca la nuez vómica en un horno; entonces se hace muy fácil de reducir á polvo. Este polvo se trata por el alcohol y se destilan los licores reunidos que se tratan cuando estan convenientemente evaporados por el acetato de plomo, hasta que cese de formar precipitado. Por este medio se separa la materia colorante, la grasa y los ácidos vegetales. El depósito se pone sobre un filtro, se le lava bien y se evapora el licor filtrado hasta que queden por cada libra de nuez vómica de 6 á 8 onzas de líquido ; entonces se añaden 2 dracmas de magnesia y se deja reposar la mezcla durante muchos dias, á fin de que la brucina tenga el tiempo necesario para depositarse. Se recoje el precipitado sobre un lienzo, se le esprime, se le deseca y se le apura por el alcohol á 0,83 de densidad. Destilando este alcohol, se separa la estricnina bajo la forma de un polvo blanco, cristalino y bastante puro, mientras que la brucina queda en el agua madre.

Tratando la estricnina impura por el ácido nítrico dilatado hasta su exacta saturacion, y evaporándola á un calor suave, el nitrato de estricnina se deposita en forma de cristales semejantes á las plumas, perfectamente blancos y puros. Se los separa de lo restante del licor, que despues produce nitrato de brucina cristalizado en prismas cuadrangulares, voluminosos y duros. Hácia el fin de la operacion se obtiene

una masa gomosa que es necesario volver á tratar por la magnesia, por el alcohol etc. Cuando se precipita la brucina queda siempre en la disolucion una cantidad bastante grande que no se deposita sino al cabo de seis ú ocho dias en granos cristalinos.

3337. La estricnina que se obtiene por cristalizacion en una disolucion alcohólica dilatada en una pequeña cantidad de agua, y abandonada á sí misma se presenta bajo la forma de cristales mas ó menos voluminosos; la forma de estos cristales es el octaedro ó el prisma de cuatro caras, terminados por unas pirámides de cuatro lados rebajados. Cuando ha cristalizado con rapidez tiene un aspecto granujiento.

Su sabor es de un amargor insoportable; el gusto que deja hace esperimentar una sensacion que se puede comparar con la que producen ciertas sales metálicas. Esta sal es inodora; su accion sobre la economia animal es de las mas enérgicas; escita un tétano intenso y causa una muerte casi instantánea cuando se la inyecta en las venas.

Esponiéndola al contacto del aire no esperimenta ninguna alteracion. Es fusible, pero no volátil. La temperatura á que se verifica su descomposicion es inferior á la que ocasiona la destruccion de la mayor parte de las materias vegetales. Calentándola al fuego descubierto, se hincha, ennegrece, produce aceite empirreumático, un poco de agua amoniacal, gas ácido carbónico, hidrógeno carbonado, y queda un carbon muy voluminoso por resíduo.

Aunque su sabor sea muy intenso, la estricnina es casi insoluble en el agua; una parte de esta sal exige para disolverse 6667 partes de este líquido á la temperatura de 10° centígrado, y 250 partes á la temperatura del agua hirviendo. Sin embargo una disolucion de estricnina hecha en frio,

y por consecuencia no conteniendo mas de 1/6000 de su peso de esta sal puede dilatarse en 100 veces su volúmen de agua, y conservar todavía un sabor muy marcado.

Esta base es anhidra: contiene segun M. Liebig

60 at. carbono. . .	2293,14	77,20
32 at. hidrógeno .	199,67	6,72
2 at. azoe. . . .	177,02	5,95
3 at. oxígeno. . .	300,00	10,13
	2969,80	100,00

Cuando se calienta una mezcla de azufre y de estricnina, esta se descompone y se desprende una gran cantidad de hidrógeno sulfurado. Si se hace hervir en el agua á la estricnina y al iodo, el color desaparece, y la estricnina se disuelve en gran parte. Cuando se hace pasar una corriente de cloro á la estricnina diluida en agua, el cloro se disuelve perfectamente y produce por la evaporacion espontánea una cristalizacion de hidroclorato perfectamente blanco. Las grasas no la disuelven de una manera sensible. Se disuelve por el contrario con facilidad en los aceites volátiles, y puede cristalizar por el enfriamiento cuando estos líquidos son saturados en caliente por esta sustancia. Es soluble en el alcohol ordinario pero casi insoluble en el alcohol puro. Los éteres no la disuelven sensiblemente, cuando están bien despojados de todo el ácido libre.

Hace algunos años que se prepara la estricnina en grande, por medio de la nuez vómica. Esta base se emplea en la India para la destrucccion de los venados; sirve para preparar los pastos envenenados. La estricnina egerce efectivamente una accion de las mas enérgicas sobre la economía

animal, aun cuando se la introduzca en el estómago en dósis muy débiles produce un tétano que mata repentinamente.

3338. *Sulfato de estricnina.* El ácido sulfúrico produce una sal neutra soluble en menos de 10 partes de agua fria, mas soluble en caliente, cristalizable por el enfriamiento y mejor todavía por la evaporacion espontánea. Estos cristales, si la sal es bien neutra, se presentan bajo la forma de pequeños cubos trasparentes. Un esceso de ácido determina una cristalizacion en agujas muy pronunciadas.

Este sulfato es de una amargura escesiva; se descompone por todas las bases salificables solubles, que precipitan la estricnina.

Espuesta al aire pierde su trasparencia. Calentándole al baño maría se hace ligeramente opaco, pero no pierde sensiblemente su peso. A un calor mas elevado se funde desde luego, pero bien pronto se trasforma en masa. Por esta operacion pierde 3 por 100 de su peso. Si se eleva todavía la temperatura, se descompone y se carboniza.

Si el sulfato de estricnina contiene agua de cristalizacion, como al menos parece indicarlo el esperimento precedente, la pierde á 100° porque el sulfato seco á esta temperatura le ha dado á M. Liebig :

1 at. estricnina. . . .	2969,80	85,6
6 at. ácido sulf. . . .	501,16	14,4
	3470,96	100,0

Hidroclorato de estricinina. El hidroclorato de estricinina es mas soluble que el sulfato; cristaliza en prismas muy desenvueltos que se agrupan entre sí bajo la forma de mamelones. Espuestos al aire seco se hacen ligeramente opacos.

Calentando esta sal hasta el punto de descomponer su base, deja desprender ácido hidroclórico. Esta sal contiene

1 at. estricnina.	2969,80	86,7
1 at. ácido hidroclórico.	455,14	13,3
	3424,94	100,0

Fosfato de estricnina. Esta sal es soluble y perfectamente cristalizable. No se la puede obtener neutra sino por doble descomposicion; cuando se hace hervir ácido fosfórico dilatado en agua sobre un esceso de estricnina, el licor queda siempre ácido; en este estado es como cristaliza mas fácilmente.

Nitrato de estricnina. Esta sal se prepara añadiendo á ácido nítrico débil una cantidad de estricnina mas que suficiente para saturarla; se calienta el licor y se le filtra á fin de separar el esceso de base. El licor claro é incoloro evapôrado convenientemente cristaliza en agujas nacaradas.

Esta sal mas soluble en caliente que en frio, es de una escesiva amargura.

El nitrato de estricnina espuesto á un calor poco superior al del agua hirviendo, adquiere un color amarillo, y no tarda en descomponerse. Si se aumenta el calor se hincha, se carboniza y se deja percibir un ruido semejante al que produce el nitro sobre las ascuas. La sal neutra no produce ninguna luz; pero con la sal ácida se produce deflagracion y luz, y queda un carbon voluminoso.

El nitrato de estricnina es ligeramente soluble en el alcohol, é insoluble en el eter.

La estricnina se colora muchas veces en rojo por el con-

tacto del ácido nítrico concentrado. Las sales de estricnina, gozan todas de esta propiedad, cuando están impuras. La que se obtiene del haba de S. Ignacio se encuentra las mas veces en este caso; esta propiedad la debe á una materia amarilla incristalizable que la acompaña, y de la cual se la purga con dificultad. La estricnina que se estrae del upastiente, no se enrojece por el ácido nítrico. La presencia de la brucina que está las mas veces mezclada con la estricnina, es tambien una de las causas que dan á esta base como tambien á sus sales la propiedad de colorarse en rojo mas ó menos intenso por el ácido nítrico concentrado. En general, la historia de la estricnina, y sobre todo la de sus combinaciones salinas, exigen ser examinadas bajo este aspecto. Muchas veces se han indicado unos fenómenos de coloracion que no pertenecen probablemente á la estricnina.

Clorato de estrionina. Este se obtiene saturando por la estricnina el ácido clórico dilatado. La disolucion caliente se colora y la sal cristaliza en prismas delgados y cortos. Si la disolucion es concentrada, se trasforma en masa por el enfriamiento.

Iodato de estricnina. Se calienta moderadamente una disolucion de ácido iódico con la estricnina: el licor se colora en rojo de vino. Filtrando esta disolucion cuando está bien concentrada, y colocándola en un lugar seco, produce, si la estricnina está pura, unos cristales bajo la forma de agujas largas, trasparentes, reunidas en hacecitos coloreados superficialmente en rosa; se los priva de este color lavándolos sobre un filtro con un poco de agua fria: estos cristales son muy solubles en el agua y se descomponen repentinamente por el calor.

Se dice que el ácido carbónico forma con esta base una

subsal que se puede obtener por doble descomposicion, bajo la forma de un macma coposo, soluble en el ácido carbónico.

Los ácidos acético, oxálico, tártrico é hidrociánico, forman con la estricnina unas sales neutras muy solubles, y mas ó menos susceptibles de cristalizar regularmente. Estas mismas sales cristalizan con mayor facilidad cuando tienen un esceso de ácido.

El acetato neutro es muy soluble y cristaliza dificilmente.

Los acetatos, tartratos y oxalatos alcalinos no determinan precipitados en las sales de estricnina formadas por los ácidos minerales.

Brucina.

Pelletier y Caventou, *An. de quim. y de fis.*, tomo XII, pag. 118.

Pelletier y Dumas, *An. de quim. y de fis.*, tom. XXIV, pag. 176.

Coriol, *Diar. de farm.*, tom. XI, pag. 495.

Liebig, *An., de quim., y de fis.*, tom. XLVII, pag. 172.

3339. La brucina se ha descubierto en 1819 por los señores Pelletier y Caventou en la angostura falsa, que es la corteza del estiyelinos nux vómica. Esta sustancia existe igualmente en la nuez vómica y en el haba de S. Ignacio; está acompañada ordinariamente de la estricnina en estos diferentes cuerpos, y se encuentra en ellos en proporciones variables relativamente á esta última sustancia. Siendo la angostura falsa entre los productos que se han examinado la mas rica en brucina, y no conteniendo estricnina, daremos aquí el procedimiento que han indicado para su estraccion. Al hablar de la preparacion de la estricnina por medio de la

nuez vómica y del haba de S. Ignacio, ya hemos hecho conocer cómo se estraía la brucina. Siempre se obtiene con estos últimos productos, y según el procedimiento que se emplea, bien sea una mezcla de estricnina y de brucina, bien una mezcla de las sales formadas por estas dos bases. Entraremos en algunos detalles mas sobre la estraccion de la brucina que contiene.

Para estraer la brucina de la angostura falsa que se emplea con preferencia, los Sres. Pelletier y Caventou hacen uso del método siguiente. Una kilógrama (2,18 libras) de corteza de angostura falsa reducida á polvo grosero, se la somete desde luego á la accion del eter sulfúrico, para separar la mayor parte de la sustancia grasa que se encuentra con ella. Despues de este tratamiento se la somete á la accion del alcohol concentrado. Las diversas tinturas alcohólicas se evaporan al baño maría para privarles del alcohol. Al resíduo se le disuelve en el agua destilada, y se le trata por el subacetato de plomo, que precipita á la materia colorante; al esceso de plomo se le separa por medio del hidrógeno sulfurado.

La brucina queda en libertad por medio de la magnesia; pero como es un poco soluble en el agua, es necesario evaporar el licor, que deja una masa granugienta alcalina y muy coloreada.

La purificacion de la brucina está fundada sobre la propiedad que posee de suministrar con el ácido oxálico una sal, si no insoluble, al menos muy poco soluble en frio en el alcohol absoluto.

El resíduo precedente se satura por el ácido oxálico, y el oxalato de brucina impuro se lava por el alcohol refrigerado á 0°. Este disuelve á las materias colorantes, y deja un oxalato perfectamente blanco que se descompone en seguida por

la cal y la magnesia. La brucina queda en descubierto; se la redisuelve en el alcohol hirviendo, y se la obtiene cristalizada y pura por la evaporacion lenta del alcohol.

Segun M. Thenard, se puede estraer la brucina con bastante economía con la corteza de la angostura falsa, tratando esta corteza por el agua, y añadiendo inmediatamente ácido oxálico á las decocciones acuosas. Al licor se le evapora hasta la consistencia de estracto, y el resíduo se lava con el alcohol á 0°. Este disuelve toda la materia, á escepcion del oxalato de brucina. En seguida se calienta esta sal con el agua y con la cal para descomponerla; se redisuelve la brucina en el alcohol, y se la obtiene por una evaporacion lenta bajo la forma de cristales.

Se puede sustituir á estos procedimientos uno de los que se han propuesto para la estraccion de la estricnina, teniendo siempre presente la solubilidad de la brucina.

Es necesario, por lo tanto, buscar la brucina en los licores acuosos ó alcohólicos que han servido para lavar el precipitado formado por la cal ó la magnesia en el tratamiento de la nuez vómica, por ejemplo, si se quiere estraer de esta materia que la contiene en mayor cantidad que á la estricnina.

Para purificar la brucina que ha quedado en las aguas del lavado alcohólico de la estricnina, se hacen pasar estas aguas, segun M. Coriol, á la consistencia de jarabe, y se la añade en frio ácido sulfúrico dilatado en agua, de modo que pasa muy poco el punto de saturacion; al cabo de dos ó tres dias se convierte la materia en masa salina; muchas veces sobrenada en ella un licor coloreado y muy biscoso; entonces se recogen los cristales, se los esprime fuertemente en un lienzo, y se los lava con un poco de agua fria; redisolviéndo-

los en el agua hirviendo y pasándolos por el carbon animal, se obtiene el sulfato de brucina muy blanco. En este caso se puede separar la brucina por el amoniaco.

3340. La brucina cristalizada regularmente se presenta bajo la forma de prismas de cuatro caras oblícuas, que tienen algunas veces muchas líneas de longitud. Por una cristalizacion rápida, tal como la que se obtiene por el enfriamiento de una disolucion acuosa saturada, la temperatura del agua hirviendo se obtienen unas masas hojosas de un blanco nacarado que tienen el aspecto del ácido bórico. La cristalizacion en forma de hongos se produce mas particularmente por las disoluciones alcohólicas. Las masas cristalinas obtenidas por una cristalizacion rápida son muy ligeras y voluminosas. Retienen mucha agua interpuesta que se puede hacer salir por compresion; entonces estas masas disminuyen muchas veces de volúmen.

La brucina exije cerca de 500 partes de agua hirviendo y 850 de agua fria para disolverse; esta solubilidad, aunque tan pequeña, es sin embargo superior á la de la estricnina. La presencia de la materia colorante que acompaña á la brucina impura aumenta mucho su solubilidad, y de aquí proviene la dificultad de purificarla por medio del lavado.

La brucina tiene un sabor muy amargo; pero esta amargura no es tan pronunciada como la de la estricnina: es muy acerba, muy acre, y preexiste mucho tiempo. La brucina en la dósis de algunos granos es venenosa, y obra sobre la economía animal á la manera de la estricnina, pero con mucha menos energía.

No se altera por la accion del aire; calentándola se funde sin descomponerse, y por el enfriamiento se trasforma en una masa que tiene el aspecto de la cera. Su punto de fusion es algo

superior al del agua hirviendo. Entonces abandona cerca del 17 por 100 de su peso de agua, y constituye en este estado á la brucina anhidra. Reducida á polvo y mezclada con el agua, vuelve á tomar su agua al cabo de algunos dias.

La brucina anhidra, segun el análisis de M. Liebig, está compuesta de:

64 at. carbono. . .	2446,00	70,96
36 at. hidrógeno. . .	224,63	6,50
3 at. azoe. . . .	177,03	5,14
6 at. oxígeno. . .	600,00	17,40
	3447,66	100,00

La brucina cristalizada constituye un hidrato perfectamente definido, que contiene:

1 at. brucina. . . .	3447,66	83,7
12 at. agua.	685,00	16,3
	4132,66	100,0

La brucina es muy soluble en el alcohol; insoluble en el eter sulfúrico y en los aceites grasos, y muy poco soluble en los aceites esenciales.

Uno de los caractéres distintivos de este cuerpo consiste en que toma inmediatamente un olor rojo muy hermoso por el contacto del ácido nítrico. Este color cambia en un hermoso violeta cuando se le añade protocloruro de estaño.

Esta última propiedad sirve para distinguir la brucina de la morfina. Cuando se mezcla una disolucion alcohólica de

brucina con una gota de bromo, adquiere un color violeta. Ninguna otra base orgánica posee esta propiedad.

3341. La mayor parte de las sales de brucina cristalizan; su sabor es amargo; se descompone no solamente por los álcalis, sino tambien por la morfina y la estricnina, que precipitan á la brucina.

Sulfato de brucina. El sulfato neutro de brucina cristaliza en agujas largas y desenvueltas. Se aproxima por su forma al sulfato de morfina.

El sulfato de brucina es muy soluble en el agua y solo un poco en el alcohol. Su sabor es muy amargo. Se descompone por los álcalis; igualmente se descompone por la morfina y la estricnina, que se disuelven en él fácilmente, apoderándose de su ácido.

Esta sal contiene:

1 at. brucina. . . .	3447,66	78,3
1 at. ácido sulfúrico. .	501,16	11,2
8 at. agua.	450,00	10,2
	4398,82	100,0

Segun M. Liebig, pierde 4 átomos de agua por la eflorescencia, y entonces contiene:

1 at. brucina. . . .	3447,66	82,6
1 at. ácido sulfúrico. .	501,16	12,1
4 at. agua.	225,00	5,3
	4173,82	100,0

Hidroclorato de brucina. Esta sal es neutra y se obtiene fácilmente cristalizada en prismas de cuatro caras, truncadas por una cara poco inclinada. Forma unas agujas menos desenvueltas que las de hidroclorato de estricnina. Es inalterable á la accion del aire, y muy soluble en el agua; calentándola hasta el punto en que la materia vejetal empieza su descomposicion, se altera y deja ver su ácido.

Esta sal está formada de:

1 at. brucina. . . .	3447,66	88,3
1 at. ácido. . . .	455,14	11,7
	3902,80	100,0

Fosfato de brucina. El ácido fosfórico se une á la brucina y forma una sal neutra en el estado de disolucion; pero esta sal no puede cristalizar sino por un esceso de ácido. En este último estado forma unos cristales de gran volúmen. Estos son unas tablas rectangulares, cuyos bordes estan biselados. Es muy soluble en el agua; espuesta al aire seco se eflorece ligeramente. En el alcohol absoluto frio se disuelve muy poco.

Nitrato de brucina. A esta sal no se la puede obtener sino por medio del ácido nítrico debilitado. El ácido concentrado reacciona sobre los elementos de la brucina, y se colora, como ya hemos visto, en un hermoso color rojo.

El subnitrato no cristaliza, pero se trasforma por la evaporacion en una masa semejante á la goma. El nitrato neutro por el contrario, cristaliza muy bien y produce unos prismas de cuatro caras terminados por unas cúspides diedras. Esta sal espuesta al calor se enrojece, se vuelve negra y se inflama.

Iodato de brucina. La brucina se une al ácido iódico, pero no se obtienen cristales distintos. El licor se colora en rojo. El ácido nítrico colora en un rojo muy vivo al iodato de brucina.

Clorato de brucina. Calentando el ácido clórico dilatado con la brucina se colora en rojo. El licor cristaliza por el enfriamiento en romboides trasparentes de una perfecta regularidad: estos cristales son un poco rojizos; se obtienen incoloros por una segunda cristalizacion.

El clorato de brucina se descompone repentinamente por el calor.

El acetato de brucina es estremadamente soluble, y no se le ha podido obtener cristalizado.

El oxalato de brucina, por el contrario, cristaliza en largas agujas, sobre todo cuando tiene un esceso de ácido: es muy poco solubre en el alcohol absoluto.

Morfina.

Derosne, *An. de quim.*, tom. XLV, pag. 257.
Sertuerner, *Diar. de farm, de Trommsdorff*, 1805.
Sequin, *An. de quim.*, tom. XCII, pag. 225.
Sertuerner, *An. de quim. y de fis.*, tom. V, pag. 21.
Robiquet, *An. de quim. y de fis.*, tom. V, pag. 275.
Thomson, *An. filosof.*, junio 1822.
Pelletier y Caventou, *An. de quim. y de fis.*, tom. XII, pag. 122.
Tilloy, *Diar. de farm.*, tom. XIII, pag. 31.
Enrique (hijo) y Plisson, *Diar. de farm.*, tom. XIV, pag. 241.

WITTSTOCK, *Berzelius, Tratado de quim.*, tom. V, página 128.

PELLETIER Y DUMAS, *An. de quim. y de fis.*, tomo XXIV, pag. 163.

LIEBIG, *An. de quim. y de fis.*, tom. XLVII, pag. 164.

ROBIQUET, *An. de quim. y de fis.*, tom. LI, pag. 232.

3342. Las primeras nociones sobre la existencia de la morfina son debidas á M. Derosne, que despues de haber estraido y purificado este cuerpo, la reconoció un carácter alcalino persistente. Sin embargo, no encontraba en él una nueva base, y juzgó que su alcalinato provenia de la base mineral que se empleaba en su preparacion. El descubrimiento de la morfina como cuerpo distinto y como base, se hizo simultáneamente en Francia por M. Sequin, y en Alemania por M. Sertuerner en el año de 1803. Los químicos no fijaron mucho la atencion sobre esta sustancia hasta 1816, época en la cual M.. Sertuerner publicó su segundo trabajo sobre esta materia. Este químico habia hecho un estudio completo de ella, y habia notado que gozaba unas propiedades alcalinas, y que por consecuencia podia unirse á los ácidos, saturarlos y producir verdaderas sales, á la manera de las bases minerales. Entonces le asignó el nombre de morfium, que despues cambió en el de morfina. Esta materia, cuya accion esperimentó sobre sí mismo, reproducia, segun él, en muy alto grado todas las virtudes del ópio; cuya propiedad no está enteramente confirmada.

La morfina es la primera sustancia vejetal en la cual se han establecido las propiedades de los álcalis, y esta circunstancia ha hecho época en la historia de la química orgánica; ha servido de guia en las investigaciones de los principios ac-

tivos, á los cuales se atribuía la eficacia de un gran número de vejetales.

La morfina se estrae siempre del opio que proviene de la evaporacion espontánea del jugo lechoso, que corre por incision de las càpsulas tiernas de la adormidera (*papaver somniferum*). El opio, que viene en gran cantidad del Oriente, y del cual la medicina hace un gran uso, contiene por otra parte otras muchas materias, unas dotadas de propiedades alcalinas, otras dotadas de propiedades ácidas, que todas son dignas de la atencion de los químicos.

Se ha notado en estos últimos tiempos que las cápsulas de las adormideras indígenas contenian tambien á la morfina, y M. Thailloy ha propuesto un procedimiento para estraerla con economía. La esperiencia no ha respondido á la ventaja que podria resultar de esta estraccion; pero es muy cierto que la cultura de las adormideras para la estraccion del opio puede tener buen éxito, no solamente en el Mediodia de la Europa, sino tambien en todos los puntos de la Francia.

3343. Creo debo entrar en algunos detalles sobre la preparacion de la morfina, é indicar algunos de los procedimientos que se emplean para este efecto.

a. El procedimiento por el cual M. Sertuerner se ha proporcionado la morfina, consiste en hacer digerir muchas veces en el agua caliente cierta cantidad de opio desecado; en evaporar los licores, redisolver el resíduo en el agua, y en verter en la disolucion acuosa del estracto un esceso de amoniaco. En este caso se precipita una sustancia cristalina, granugienta, de un blanco sucio, que se lava muchas veces por medio del agua fria. Estos cristales se disuelven por medio del ácido sulfúrico débil; despues se precipita el licor por el amoniaco. Por último, se lava el precipitado desde luego por

el amoniaco, y despues por medio del alcohol. De esta manera se disuelve tambien la materia colorante, y cierta cantidad de morfina. Despues de estos tratamientos queda la morfina, que se purifica haciéndola disolver y cristalizar muchas veces en el alcohol.

Por este procedimiento, la morfina que se obtiene contiene siempre á la meconina, que la acompaña constantemente en el opio: mas adelante veremos cómo se la puede separar de esta materia. La morfina contiene ademas mucha narcotina.

b. M. Robiquet, al cual se deben investigaciones de grande importancia sobre las diversas materias que contiene el opio, ha propuesto el procedimiento siguiente.

Se hace hervir una disolucion concentrada de opio con una pequeña cantidad de magnesia ordinaria; 10 granos son suficientes para cada libra de opio. Se sostiene la ebullicion durante un cuarto de hora, y se forma un depósito agrisado bastante considerable formado de magnesia libre, de submeconato de magnesia, de morfina, de narcotina y de materia colorante. Este licor se filtra, se lava el precipitado con el agua fria, y se le trata por el alcohol débil, que se deja macerar sin hacerle llegar á la ebullicion. Por este medio se obtiene muy poca morfina y mucha materia colorante. Se filtra de nuevo el depósito y se le lava con un poco de alcohol frio. Se le calienta por último con el alcohol hasta la ebullicion muy sostenida. Se filtra el licor cuando todavía está hirviendo, y por el enfriamiento se deposita la morfina bien cristalizada y casi incolora. Esta operacion se reitera tres ó cuatro veces, y la morfina que se obtiene en cada filtracion es cada vez mas incolora.

c. Los Sres. Enrique (hijo) y Plisson han indicado un

procedimiento que permite preparar la morfina pura sin hacer uso del alcohol. Este procedimiento está fundado en la fácil separacion de la morfina, unida á la narcotina por medio del ácido hidroclórico muy dilatado. Se toman 500 granos de ópio; se le divide en pequeñas tiras, y se le pone en infusion tres veces con medio litro (cerca de un cuartillo) de agua, cada una á 30 ó 40°, acidulada con 20 granos de ácido hidroclórico. Cuando el depósito se ha esprimido y los licores se han reuido y filtrado, se los añade un ligero esceso de amoniaco ó de sosa cáustica. Entonces se obtiene un depósito amarillento que contiene una materia resinosa, morfina y narcotina, coloreadas por una materia estractiva morena.

Este depósito se trata muchas veces por el agua, débilmente acidulada por el ácido hidroclórico; se filtra y se evapora el licor ligeramente ácido, que contiene un poco de resina coloreada y una gran cantidad de hidroclorato de morfina. Así, se obtienen unos cristales morenos que se purifican por medio del carbon animal y de muchas cristalizaciones en el agua. El depósito que no se ha disuelto por el ácido hidroclórico contiene á la narcotina.

Al hidroclorato de morfina, despues de purificado, se le disuelve en una pequeña cantidad de agua acidulada, y se le descompone por un ligero esceso de amoniaco. A la morfina se la seca en la estufa; 400 granos de opio suministran por este procedimiento 26 á 27 granos de morfina pura.

d. M. Girardin aconseja apurar el opio por medio del agua pura. Despues de haber concentrado convenientemente los licores, los precipita por un ligero esceso de amoniaco. Este precipitado le trata por el ácido sulfúrico dilatado hasta la perfecta disolucion. Se filtra el líquido que resulta; se descompone por el amoniaco, y se seca el depósito que se trata

por el eter sulfúrico. El eter no disuelve sino á la narcotina. El resíduo consiste en morfina enteramente pura.

e. Segun M. Wittstock, se emplea con buen éxito el procedimiento siguiente, que está fundado sobre la propiedad que posee la narcotina de precipitar por una disolucion de sal marina. Se ponen en digestion por espacio de seis horas una parte de opio en polvo con ocho partes de agua, á la cual se añaden dos partes de ácido hidroclórico concentrado. Luego que se ha enfriado la mezcla se decánta la disolucion, que es de un color pardo subido, y esta operacion se repite todavía dos veces. Se reunen los líquidos y se disuelven en ellos cuatro partes de sal marina. El licor adquiere un aspecto lechoso, pero se aclara al cabo de algunas horas y se forma un depósito moreno caseiforme. Al licor decantado se le añade un esceso de amoniaco; se le calienta un poco y se le deja despues reposar durante veinte y cuatro horas. En seguida se echa el precipitado sobre un filtro, se le lava con una pequeña cantidad de agua, y se le seca. Su peso asciende ordinariamente al de la cuarta parte del opio. Se le apura completamente por el alcohol á 0,82 de densidad, que deja sin disolver una tercera parte del precipitado, compuesto de meconatos, de malatos, de fosfatos y de materia colorante. Se destila el alcohol y queda una cantidad de morfina cristalizada y poco teñida, que equivale á la octava ó novena parte de la cantidad de opio que se ha empleado.

Esta morfina puede retener una cantidad de morfina, sobre todo si al principio de la operacion no se ha saturado completamente de sal marina el estracto de ópio. Se disuelve la morfina en el ácido hidroclórico dilatado; se filtra la disolucion, y se la evapora hasta el grado necesario para que pueda cristalizar. Por este medio se obtiene una masa salina plu-

mosa, que se comprime fuertemente entre dos hojas de papel gris. La narcotina, cuya combinacion con el ácido hidroclórico cristaliza dificilmente, se cuela con el agua madre. Haciendo cristalizar segunda vez al hidroclorato de morfina, se obtiene una sal de un blanco argentino, del cual se estrae la morfina pura descomponiéndole por el amoniaco.

f. M. Hottot aconseja el fraccionar en dos partes la cantidad de amoniaco que se necesita para precipitar la morfina. Se empieza por apurar el opio por reiteradas lavaduras con el agua fria; despues se reducen estas aguas hasta cerca de las tres cuartas partes por una evaporacion moderada. Se le añade á este líquido la primera dósis de amoniaco, solo para saturar el esceso de ácido del opio; se forma un depósito en forma de copos que no contiene sensiblemente morfina, y que se separa por filtracion. Se calienta la disolucion filtrada; despues se completa la precipitacion por una nueva adicion de amoniaco, del cual se exije un ligero esceso. El licor al enfriarse deposita una cristalizacion granugienta, compuesta de morfina y de un poco de materia colorante. A este depósito se le trata por el procedimiento ordinario, para purgar á la morfina de la materia colorante y de la narcotina.

g. M. Blondeau ha propuesto un procedimiento que consiste en someter el opio á una clase de fermentacion alcohólica, en diluirle en el agua melada, á la cual se añade en seguida un poco de levadura; la mezcla se coloca en una estufa caliente á un grado á propósito. Cuando la fermentacion ha terminado se filtra el licor, se le precipita por el amoniaco, y el depósito se vuelve á tratar por el ácido hidroclórico debilitado. Se filtra de nuevo el líquido; se le evapora, y se hace cristalizar al hidroclorato de morfina. Se le recoge sobre una tela apretada, y se le somete á la presion para separar las aguas

madres. La sal se diluye en una pequeña cantidad de agua fria, y se la somete segunda vez á la presion. Cuando es blanco se le disuelve de nuevo en el agua, y por medio del amoniaco se precipita la morfina.

h. Por último, M. Tilloy, farmacéutico en Dijon, ha dado un procedimiento por medio del cual se puede estraer con economía la morfina contenida en las cápsulas de las adormideras indígenas. Se hace un estracto acuoso de estas cápsulas; despues se trata este estracto por el alcohol, que solo disuelve una parte de él; en seguida se filtra el líquido y se le destila. Al resíduo se le evapora hasta la consistencia de melaza en un alambique, y se le vuelve á tratar por nueva cantidad de alcohol. Se le destila de nuevo para separar el alcohol, y al resíduo desecado se le trata por el agua. Se le filtra para separar la materia resinosa que el agua precipita. El líquido obtenido contiene mucho ácido acético libre; se le satura por el carbonato de magnesia, y cuando ya no se advierte ninguna efervescencia, se añade la magnesia cáustica; entonces desprende amoniaco, y la morfina se precipita. Al cabo de 24 horas se filtra y lava el precipitado, y se le trata por el alcohol del modo ordinario.

i. M. Robertson es el primero que ha puesto en práctica un procedimiento preferible á todos los precedentes, y al cual los Sres. Gregory y Robiquet han hecho sufrir algunas ligeras modificaciones.

Se pone á macerar el opio en una agua cuya temperatura no debe pasar de 38° centígrado. Estas maceraciones se reiteran hasta apurar completamente el opio, y se evaporan los líquidos reunidos en una bacía de hierro estañado, teniendo cuidado de añadir un poco de marmol en polvo para saturar los ácidos libres. Cuando ya tienen una consistencia de ja-

rabe, se los añade cloruro de calcio exento de cloruro de hierro, á fin de evitar la coloracion que ocasionaria el ácido mecónico. El cloruro de calcio se añade en esceso, y despues se vierte en un vaso de paredes muy bajas y se le dilata en agua. Por este medio se precipitan unos copos resinosos de meconato de cal y de la materia colorante. Esta no se separa bien sino cuando está concentrado convenientemente el licor, y cuando no se le ha añadido demasiada cantidad de agua.

Cuando los copos se han depositado, se evapora el líquido claro en el baño de arena, y se forma un nuevo depósito que obliga á decantarle antes de hacerle cristalizar.

Los licores que es necesario remover sin cesar, se trasforman por el enfriamiento en una masa que se esprime fuertemente para separar una agua madre negra que contiene.

Se disuelven estos cristales, que estan formados de hidroclorato de morfina y de hidroclorato de codeina, en el agua fria, y en seguida se filtra el licor. Se le añade un poco de cloruro de calcio, y se empieza de nuevo el tratamiento ya indicado. Concentrando de nuevo los licores hasta el punto conveniente para la cristalizacion, se los añade un poco de ácido hidroclórico, que la facilita y que hace mas soluble á la materia colorante.

Obtenida la nueva cristalizacion, se disuelven los cristales en el agua fria, se satura en frio el líquido por la creta, y se le añade carbon animal. En seguida se vierte agua caliente en el licor, y se le mantiene durante 24 horas á cerca de los 90° centígrado; despues se le filtra y se le concentra. Añadiendo un poco de ácido hidroclórico al licor concentrado, se decolora enteramente y cristaliza con rapidez. Los cristales enjutos son blancos y neutros.

Se los esprime por masas de 200 gramas (4008 granos) en un lienzo, y las tortas que resultan se conducen á la estufa, cuya temperatura no debe pasar de unos 40°. Cuando las tortas estan secas se levanta el lienzo, y se raspa la superficie de los panes que está poco coloreada.

De esta manera se obtiene una mezcla de hidroclorato de morfina y de hidroclorato de codeina, que emplean en medicina los ingleses.

Estos cuerpos se funden sin duda por doble descomposicion uniéndose la cal á los ácidos del opio, mientras que el ácido hidroclórico se combina con las bases que contiene.

Las aguas madres negras de las dos primeras cristalizaciones parece que estan exentas de morfina; pero en las cristalizaciones siguientes siempre retienen alguna pequeña cantidad, que debe utilizarse por un nuevo tratamiento.

3344. Para purificar la morfina obtenida por uno de los procedimientos que anteceden, cuando no se ha tenido cuenta de la narcotina que arrastra siempre en su precipitacion por los álcalis, se puede emplear uno de los medios siguientes.

Se disuelve la mezcla en el ácido hidroclórico hidratado; se evapora la disolucion que se hace cristalizar, y se esprimen fuertemente los cristales, que consisten únicamente en hidroclorato de morfina. El agua madre incristalizable contiene á la narcotina; tambien por otra parte se puede saturar de sal marina la disolucion con el ácido hidroclórico: el licor adquiere un aspecto lechoso, y la narcotina se separa al cabo de algunos dias en aglomeraciones cristalinas. En seguida se precipita la morfina por el amoniaco. Tambien se puede verter legía débil de potasa cáustica en el hidroclorato de morfina dilatado. La morfina se disuelve en el mismo instante en un ligero esceso de potasa, mientras que la narcotina se se-

para bajo la forma de un precipitado caseiforme. Conviene filtrar inmediatamente el licor para separar á este precipitado.

El eter sulfúrico se emplea tambien con buen éxito para la separacion de estas dos bases, porque disuelve bien á la narcotina, y casi nada á la morfina.

3345. La morfina pura, tal cual se obtiene de su disolucion alcohólica, se presenta bajo la forma de pequeños cristales brillantes é incoloros; y cuando se la precipita por el amoniaco, la de copos caseiformes, al reunirse, se hacen cristalinos.

Estos cristales constituyen un hidrato de morfina. Por la accion de un calor suave pierden su trasparencia y su agua de cristalizacion. A una temperatura mas elevada se funde la morfina sin descomponerse, y forma un líquido amarillento que se asemeja al azufre fundido: este líquido se hace blanco y cristalino por el enfriamiento. Calentándole al aire libre arde como una resina, y deja un resíduo de carbon muy voluminoso.

La morfina, aunque insoluble en el agua fria, posee un sabor amargo muy marcado; el agua hirviendo disuelve poco mas de una centésima parte de su peso: la porcion que se disuelve cristaliza por el enfriamiento del licor. La disolucion posee unas propiedades alcalinas sensibles á los papeles reactivos. La morfina se disuelve en 40 partes de alcohol anhidro frio, y en 30 de alcohol hirviendo. Es casi insoluble en el eter, y en esta propiedad está fundada la separacion de la narcotina, á quien disuelve este líquido con mucha facilidad. Parece, segun M. Wittstock, que se disuelve en la potasa y en la sosa, y esto esplica el por qué conviene evitar el empleo de estos álcalis en su preparacion. El amoniaco cáustico

la disuelve tambien en pequeña cantidad : no hay necesidad de emplear este líquido alcalino en un gran esceso para precipitarla.

La morfina anhidra se compone de:

68 at. carbono. . . .	2598,85	72,20
36 at. hidrógeno. . .	224,63	6,24
2 at. azoe.	177,03	4,92
6 at. oxígeno. . .	600,00	16,64
	3600,51	100,00

La morfina cristalizada contiene ademas 4 átomos de agua de cristalizacion, es decir:

1 at. morfina. . .	3600,32	94,2
4 at. agua. . . .	225,00	5,8
	3825,00	100,0

La accion de la morfina y la del acetato de morfina sobre la economía animal, han sido examinadas por diversos observadores. Parece cierto que los esperimentos que se han practicado con los perros no suministran unos resultados aplicables al hombre, porque estos animales resisten á unas dósis de este veneno, á que el hombre sucumbiria infaliblemente.

Comparando los esperimentos practicados con el opio y los que se han verificado con la morfina ó con las sales de morfina, se hace patente que esta base no representa por sí sola todas las propiedades del opio.

Se indican muchos medios para reconocer la morfina li-

bre ó en el estado de sal; el ácido nítrico produce con estos cuerpos un color rojo naranjado, que pasa en seguida al amarillo; pero este fenómeno se produce igualmente por la brucina y por sus sales, de suerte que no nos debemos fiar de este carácter. El ácido iódico es, segun M. Serullas, un escelente reactivo para reconocer á la morfina, bien sea sola, bien en el estado de sal ó mezclada con los otros álcalis vejetales. Si se pone en contacto á la temperatura ordinaria ácido iódico disuelto, con un solo grano de morfina ó de acetato de morfina, el licor se colora en rojo moreno y exhala el olor particular del iodo. Una cantidad muy pequeña de morfina, un centésimo de grano, por ejemplo, basta para producir un efecto sensible; pero entonces es necesario emplear el almidon para descubrir la presencia del iodo que ha quedado en libertad. El láudano y las preparaciones de ópio producen el mismo efecto (1).

Cuando se mezcla la morfina ó una de sus sales neutras con una disolucion de percloruro de hierro neutro, se obtiene un color azul observado por M. Robinet; este color desaparece cuando se añade un esceso de ácido. Segun M. Pelletier, es debido á un compuesto que resulta de la oxidacion de una

(1) M. Serullas ha estudiado los productos de esta descomposicion. La mezcla de ácido iódico y de morfina dilatada en agua, pierde poco á poco su iodo por la accion del aire; queda un depósito amarillo, y el licor evaporado suministra un resíduo cristalino granugiento del mismo color. Esta materia colora al agua en rosa, aunque es muy poco soluble. Cuando se pone sobre las ascuas se estiende, y en un tubo caliente detona produciendo vapores de iodo y un depósito de carbon. Su disolucion produce iodo por la adicion del ácido sulfuroso; la potasa reproduce el color de rosa. El ácido sulfúrico concentrado, vertido sobre la materia sólida, pone el iodo á descubierto. Es probable que este producto amarillo contenga muchas sustancias; pero debe contener á la morfina oxigenada ó deshidrogenada, que sería muy curioso estraer.

parte de la morfina, y á la combinacion del nuevo producto con el protóxido de hierro que se ha formado. Este compuesto no toma la tinta azul sino bajo la influencia del agua, en cantidad conveniente. Un esceso de agua hace pasar el matiz al color rosa.

3346. Las sales de morfina se obtienen tratando la morfina por unos ácidos dilatados; no tienen color, y cristalizan casi todas. Su sabor es amargo y desagradable; por los carbonatos alcalinos y por el amoniaco producen precipitados de morfina. No es necesario emplear un esceso de esta base cuando las disoluciones estan muy concentradas; porque si este álcali está en demasía, la morfina queda disuelta y no aparece sino espulsando el amoniaco del licor por medio de la ebullicion. El tannino y la infusion de nuez de agallas precipitan todas estas sales en blanco. El precipitado se disuelve por el ácido acético.

Sulfato de morfina. El sulfato de morfina cristaliza en agujas: es soluble en cerca de dos partes de agua; segun M. Liebig contiene:

1 at. morfina.	3600,32	75,38
1 at. ácido sulfúrico. . .	501,16	10,49
4 at. agua combinada. .	224,95	4,71
8 at. agua de cristalizacion.	449,91	9,42
	4776,34	100,00

A 120° pierde estos 8 at. de agua de cristalizacion, pero conserva el agua combinada.

Añadiendo una cantidad conveniente de ácido á la sal neutra, y separando el esceso de ácido por el eter, que no di-

suelve al bisulfato, se obtiene el bisulfato de morfina.

Nitrato de morfina. Para obtener esta sal es necesario tratar la morfina por el ácido nítrico muy dilatado; esta sal cristaliza por la evaporacion formando grupos estrellados, y se disuelve en vez y media su peso de agua.

Acetato de morfina. Esta sal cristaliza con dificultad; produce unas agujas que se reunen en hacecitos por la evaporacion espontánea. Durante la evaporacion pierde una parte de su ácido; parece que le puede perder espontáneamente aun cuando esté cristalizado. Su accion sobre la economía animal debe por consecuencia variar segun su estado de alteracion, á causa de la gran diferencia de solubilidad que existe entre el acetato que se disuelve fácilmente en el agua, y la morfina que es insoluble al poco mas ó menos en este líquido. Sin embargo, esta sal se emplea en medicina con preferencia á cualquiera otra.

Hidroclorato de morfina. Este cristaliza en agujas ó en cristales plumosos. Exije 16 á 20 veces su peso de agua para disolverse; y cuando se evapora esta, toda la masa se fija por el enfriamiento. Se le prepara saturando el ácido hidroclórico líquido por la morfina. Se le obtiene tambien dirigiendo una corriente de ácido hidroclórico seco sobre la morfina desecada. Preparado de esta manera contiene:

1 at. morfina. . .	3600,32	88,7
1 at. ácido hidroclórico.	455,14	11,3
	4055,46	100,0

Clorato de morfina. Esta sal se prepara saturando la morfina por el ácido clórico: cristaliza en prismas largos muy

desenvueltos; el calor la descompone repentinamente, dejando un resíduo que se hincha y se carboniza. El ácido nítrico le colora en amarillo, y no en rojo, como se verifica con las otras sales de morfina.

El fosfato ácido de morfina cristaliza en cubos; el meconato no se ha podido obtener cristalizado. Esta última sal merece, sin embargo, un estudio detenido, puesto que parece que la morfina existe bajo esta forma en el opio. Las otras sales no han sido estudiadas, y en general los conocimientos que se poseen sobre la morfina y sus combinaciones distan mucho de ser completos.

M. Pelletier ha indicado que existe en el opio una materia que llama *paramorfina*. Sabemos que persiste en considerar esta nueva materia como distinta, y que se propone darla á conocer bien pronto.

Codeina.

Robiquet, *An. de quim. y de fis.*, tom. LI, pag. 259.

3347. La codeina ha sido descubierta en 1832 por M. Robiquet, al tiempo de examinar el nuevo procedimiento propuesto por M. Robertson para la estraccion de la morfina. Este procedimiento consiste en hacer macerar, como de costumbre, al opio en el agua; en aproximar la disolucion á la consistencia conveniente, y en descomponerla por medio del cloruro de calcio: se forma del meconato de cal que se precipita, y de los hidrocloratos de morfina y de codeina que quedan en disolucion.

Para hacer cristalizar á estas sales se concentran los licores, y las cristalizaciones se reiteran para obtenerlas perfec-

tamente blancas. En seguida se descompone el hidroclorato de morfina por el amoniaco, para aislar á la morfina. M. Robiquet estrae la codeina de las aguas madres que quedan despues de precipitada la morfina.

Para separarla se concentran estas aguas y se obtiene una masa cristalina que se somete á la prensa, y que se trata por el agua hirviendo. Solo una parte se disuelve y se deposita por el enfriamiento, en forma de pequeños penachos mamelonados y del aspecto de la seda, que tienen un color perfectamente blanco.

A estos cristales se los trata por una disolucion de potasa cáustica. Se deposita un hidrato de codeina pulverulento, que se lava con una pequeña cantidad de agua fria; despues se los hace secar, y se los trata por el eter hirviendo. El eter disuelve una parte de esta materia pulverulenta, y la disolucion suministra por la evaporacion espontánea unas pequeñas láminas irradiadas, duras y trasparentes, y pasando algun tiempo produce un resíduo líquido casi de la consistencia del jarabe. Añadiendo un poco de agua á este último, se precipitan inmediatamente una multitud de agujas muy blancas, que se lavan con un poco de agua despues de haberlas echado sobre un filtro: estos cristales secos constituyen la codeina pura.

M. Pelletier se aseguró que las aguas madres que se obtienen siguiendo el procedimiento de Sertuerner, contienen codeina.

De 100 libras de ópio se obtienen 6 onzas de codeina. La codeina, espuesta al calor sobre una lámina de platino, arde produciendo llama; calentándola en un tubo entra en fusion á 150° aproximadamente, y se trasforma en una masa cristalina por el enfriamiento; diluida en el agua, manifiesta un

alcalinato muy sensible aun en frio: es mucho mas soluble que los álcalis que ya hemos estudiado.

Cien partes de agua disuelven 12,6 partes á 15°; á 43°, 37 partes; y á 100°, 58,8 partes.

Cuando se añade al agua hirviendo mayor cantidad que la que puede disolver el esceso, entra en fusion y forma, así como la meconina, una capa oleosa en el fondo del vaso; esta disolucion acuosa suministra, por un enfriamiento moderado, unos cristales trasparentes y perfectamente determinados. La codeina es insoluble en las disoluciones alcalinas; se combina con los ácidos, y forma unas sales definidas; el nitrato, sobre todo, cristaliza con la mayor facilidad. La tintura de nuez de agallas determina un abundante precipitado en las disoluciones de codeina. Esta se distingue de la morfina porque el ácido nítrico no la colora en rojo, y porque no adquiere una tinta azul por el percloruro de hierro.

En el estado seco contiene, segun M. Robiquet:

62 at. carbono. . . .	2372,12	72,0
40 at. hidrógeno. . .	250,00	7,5
2 at. azoe. . . .	177,02	5,4
5 at. oxígeno. . .	500,00	15,1
	3299,14	100,0

La codeina cristalizada constituye un hidrato formado de:

1 at. codeina. . . .	3299,14	93,2
4 at. agua. . . .	3225,00	6,8
	6524,14	100,0

Estos cristales pierden su agua por el calor.

El hidroclorato de codeina es la única de las sales de esta base que se ha estudiado, y contiene:

1 at. codeina. . . .	3299,14	86,2
1 at. ácido hidroclórico.	455,14	13,8
	3754,28	100,0

M. W. Gregory ha estudiado la accion que el nitrato de codeina ejerce sobre la economía animal, y ha observado que en la dósis de 4 ó 6 granos produce una escitacion en el espíritu análoga á la que ocasionan los licores fermentados, acompañada de una picazon que se esparce por todo el cuerpo. Al cabo de algunas horas sigue á este estado una depresion desagradable con náuseas y algunas veces con vómitos. M. Cunquel ha notado por su parte que la codeina pierde mucho de su accion sobre los órganos cuando se combina con los ácidos.

NARCOTINA.

DEROSNE, *An. de quim.*, tom. XLV, pag. 257.
ROBIQUET, *An. de quim. y de fis.*, tom, V, pag. 275.
ROBIQUET, *An. de fis. y de quim.*, tom. LI, pag. 275.
LIEBIG, *An. de quim. y de fis.*, tom. LI, pag. 441.

3348. La narcotina se ha obtenido en 1804 por M. Derosne; pero la naturaleza de este cuerpo, que se distingue bajo el nombre de sal de Derosne, fué mucho tiempo desconocida. M. Sertuerner la consid ó como un meconato de

morfina, y fué confundida con la morfina por M. Derosne. En 1817 M. Robiquet probó que estos dos álcalis existian en el opio simultáneamente, y que gozaban propiedades distintas.

La narcotina no posee, como los cuerpos precedentes, la propiedad de trasformar en azul á la tintura de tornasol enrojecida: sin embargo, como se combina con los ácidos y origina sales cristalizables, se la debe colocar entre las bases vejetales.

La narcotina se obtiene generalmente por medio de los diversos procedimientos que se han descrito para la preparacion de la morfina : por lo regular se encuentra precipitada con esta última sustancia; ya se ha tratado de los medios que se pueden emplear para separarla.

Segun M. Robiquet, se puede tambien estraer directamente la narcotina que se encuentra en el opio, tratando este cuerpo por el eter sulfúrico rectificado. Se sabe, en efecto, que la narcotina es soluble en el eter, y que esta propiedad se utiliza muchas veces para separar el álcali de la morfina.

Estando la narcotina pura disuelta en el eter ó en el alcohol hirviendo, se deposita por el enfriamiento en cristales incoloros, ordinariamente mas voluminosos que los de morfina, ó en lentejuelas nacaradas. Entra en fusion á una temperatura poco elevada; pierde su agua, y cristaliza por el enfriamiento. Es insoluble en el agua fria, y muy poco soluble en el agua hirviendo. Se disuelve con facilidad en los aceites grasos; no tiene como la morfina el sabor amargo, ni produce color azul con las sales de peróxido de hierro.

La narcotina está compuesta, segun M. Liebig, de :

80 at. carbono.	. .	2057,48 ó bien	65,27
40 at. hidrógeno.	. .	249,59	5,32
2 at. azoe.	. . .	177,03	3,78
12 at. oxígeno.	. .	1200,00	25,63
		3684,10	100,00

Cien partes de narcotina se combinan con 9,52 de ácido hidroclórico seco, que dá para el peso de átomo el número 4799. Conviene suficientemente con el que suministra el análisis.

Las sales de narcotina han sido poco examinadas. Se las obtiene disolviendo en los ácidos dilatados tanta narcotina cuanta pueden percibir, y evaporando despues la disolucion. Son mas amargas que las sales de morfina, y enrojecen el papel azul del tornasol.

El hidroclorato de narcotina es muy soluble; sin embargo, se le llega á obtener cristalizado abandonando, segun M. Robiquet, en la estufa una disolucion de esta sal concentrada hasta la consistencia de jarabe. Al cabo de cierto tiempo se forman unos grupos irradiados que toman cada vez mas estension, y que concluyen por invadir todo el vaso bajo la forma de una masa opaca, compuesta de agujas muy finas y apretadas. Esta masa toma mucha dureza por la desecacion, y adquiere una semi-trasparencia. Evaporando hasta sequedad el hidroclorato de narcotina, y volviéndole á tratar por el alcohol hirviendo, que le deja depositar por el enfriamiento en una masa cristalina, se obtienen unos cristales mucho mas pronunciados. Esta sal contiene:

1 at. narcotina. . .	4684,10	91,1
1 at. ácido clórico. .	455,14	8,9
	5139,24	100,0

El ácido sulfúrico dilatado se combina con la narcotina, y produce un sulfato que se puede obtener cristalizado.

El ácido acético disuelve igualmente en frio á la narcotina, pero parece que se separa de ella tan pronto como se evapora la disolucion: esta propiedad se aprovecha para separar la narcotina de la morfina, porque el acetato de morfina es mas estable. Si el acetato de narcotina existe, es al menos cierto que se descompone con mucha facilidad.

Las otras sales que puede producir la narcotina no se han obtenido.

Narceina.

Pelletier, *An. de quím. y de fis.* tom. L, pag. 262.

3349. La narceina se ha descubierto en 1832 por M. Pelletier, cuando hizo su interesante trabajo sobre el análisis del ópio; algunos detalles sobre este análisis harán conocer el procedimiento que es necesario emplear para obtener la narceina.

M. Pelletier ha tratado por el agua fria, á la manera ordinaria, una kilógrama (2,18 libras) de opio de esmirna; los licores resultantes de este tratamiento, despues de filtrados, han sido sometidos á una evaporacion muy moderada, para obtener de ellos un estracto sólido.

Volviendo á tratar el estracto de opio por el agua destilada, se redisuelve abandonando una materia brillante y cristalina: esta materia es la narcotina; tratando de esta manera el estracto de opio por el agua, es como M. Derosne la obtuvo por primera vez.

La disolucion del estracto de opio de la cual se habia separado la narcotina, si no en su totalidad al menos en gran parte, se calentó á 100°; se vertió sobre ella un precipitado en esceso de amoniaco para precipitar la morfina, y se mantuvo la ebullicion durante 10 minutos para espulsar lo posible el esceso de álcali volátil: la morfina cristalizó por el enfriamiento del licor. Esta morfina como se sabe, no está pura, porque tratándola por el eter se separa narcotina y otra materia de que se hablará bien pronto bajo el nombre de meconina.

Despues de haber separado la mayor parte de la morfina contenida en la disolucion de opio, con el auxilio del amoniaco, se concentran los licores hasta la mitad de su volúmen. Por un enfriamiento completo, abandonan estos líquidos todavia cierta cantidad de morfina; vertiendo en el licor agua de barita, se forma en un instante un precipitado de meconato de barita.

Esta sal se separa por filtracion, se añade al líquido subcarbonato de amoniaco para separar el esceso de barita que contiene, y elevando su temperatura despues de haberle filtrado de nuevo, se espulsa el esceso de subcarbonato de amoniaco. El licor se evapora en seguida hasta la consistencia de un jarabe espeso; se le abandona durante muchos dias en un sitio fresco. Entonces se trasforma en una masa pulposa, sobre la cual se advierten algunos cristales. Esta masa se escurre bien, se la esprime fuertemente entre unos lien-

zos, y despues se la trata por el alcohol á 40.° hirviendo, en cuyo caso se disuelve en parte.

Los licores alcohólicos sometidos á la destilacion y reducidos á un pequeño volúmen, suministran por el enfriamiento una materia cristalina que se purifica y que se obtiene muy blanca haciéndola disolver y cristalizar muchas veces; esta materia es la narceina.

La meconina ademas de la sustancia cristalizable del opio se encuentra muchas veces mezclada con la narceina; se la separa por medio del eter que solo disuelve la primera. La mayor parte de la meconina se encuentra en las aguas madres que han suministrado á la narceina.

3350. La narceina pura se presenta bajo la forma de una materia blanca del aspecto de la seda y cristalizada en agujas finas y prolongadas. Cuando ha cristalizado en el alcohol, suministra unos cristales mas aplanados que parecen prismas de cuatro caras.

Esta sustancia no tiene olor, su sabor es ligeramente amargo, y posee algo de metálico. La narceina exige para disolverse 230 partes de agua hirviendo, y 375 de agua á la temperatura de 14°. Funde á cerca de 92°, y se fija en una masa blanca trasluciente de un aspecto cristalino. A 110° se vuelve amarillenta y á una temperatura mas elevada se descompone : es mas fusible que la morfina y que la narcotina.

Los ácidos minerales concentrados obran con mucha energia sobre la narceina, y la alteran profundamente. Los mismos ácidos dilatados en agua se combinan con ella y algunos originan unos fenómenos dignos de notarse. El ácido hidroclórico, por ejemplo, dilatado en la tercera parte de su peso de agua, comunica á la narceina, inmediatamente se halla en contacto con ella, una tinta de azul ultramar mas ó menos su-

bida que tiene mucho brillo. Si se añade bastante agua para disolver la combinacion, se obtiene una disolucion enteramente incolora. Antes de desaparecer la tinta azul, pasa al rosa violado. Esta tinta no se manifiesta siempre, sobre todo, cuando el agua en que se han disuelto los cristales azules, no es ácida; pero dejando evaporar lentamente la disolucion incolora, se obtiene una capa rosa violeta, que pasa esteriormente al azul si el licor no está demasiado ácido. Si esto se verifica, la tinta es amarilla, y la materia queda alterada. Absorviendo por medio del cloruro de calcio el agua del hidroclorato de narceina incoloro, se reproducen estas tintas, rosa, violeta y azul. La narceina originando estos colores, no ha esperimentado por otra parte ninguna alteracion; porque tratando la disolucion por un álcali, se precipita de la combinacion salina con todas las propiedades que se le conocen. Estos fenómenos tienen como se advierte, alguna relacion con los que produce el cloruro de cobalto.

El ácido sulfúrico y el ácido nítrico dilatados producen los mismos fenómenos que el ácido hidroclórico. El ácido nítrico concentrado descompone á la narceina y la trasforma en ácido oxálico.

La narceina contiene segun Pelletier:

Carbono.	54,73
Hidrógeno. . . .	6,52
Azoe.	4,33
Oxígeno	34,42
	100,00

Lo que conviene bastante con la fórmula $C^{46} H^{40} Az^2 O^{16}$.

Meconina.

Dublanc, *jóven*, *An. de quim. y de fis.*, tom. V, página 49.

Couerbe, *An. de quim. y de fis.* tom. L, pag. 337.

3351. La meconina se ha estraido del opio por M. Dublanc, jóven, y al mismo tiempo por M. Couerbe, á quien se debe lo que se sabe de positivo sobre esta sustancia. Difiere de los álcalis vegetales en que no contiene azoe.

Para prepararla se corta el opio en pequeños pedazos y se le trata por el agua fria hasta que este líquido ya no se colore sensiblemente; se filtran las disoluciones y se las evapora hasta la consistencia de 8° del areómetro de Beaumé. Se añade á esta disolucion amoniaco dilatado en 506 veces su peso de agua, hasta que deje de formar precipitado. El precipitado que se forma es muy complexo; contiene mucha morfina y poca narcotina. Se le separa por la decantacion al cabo de algunos dias; despues se le lava hasta que las últimas aguas de la lavadura sean casi incoloras.

Estas aguas y aquellas en que se ha formado el déposito se reunen; se las evapora á un calor suave hasta consistencia de jarabe, y se les abandona en un sitio fresco por espacio de 15 ó 20 dias. Al cabo de este tiempo se encuentra en el licor una multitud de cristales granujientos que se separan del agua madre, que se hacen escurrir y que por último se desecan á un calor suave despues de haberlos sometido primeramente á la accion de la prensa.

La masa que se obtiene es parduzca; algunas veces tiene un color de ante. Esta masa contiene independientemente de la meconina, algunas otras sustancias y particularmente narceina. Para estraer la meconina se la trata por el alcohol á 36° hirviendo, hasta que este disolvente deje de obrar sobre ella. Se reunen los licores alcohólicos, y se los destila hasta reducirlos á una tercera parte poco mas ó menos. Por el enfriamiento se forma un depósito cristalino que contiene á la meconina. Se esprimen los cristales obtenidos; se concentran de nuevo las aguas madres, y por este medio suministran nuevos cristales de meconina impura.

Para purificar estos productos, se los disuelve en el agua hirviendo, se añade carbon animal, y se filtra la disolucion. Los cristales que se depositan, son casi blancos pero contienen todavía narceina. Se los trata por el eter sulfúrico que solo disuelve a la meconina, y esta cristaliza en un estado de pureza perfecto por la evaporacion espontánea de la disolucion: el resíduo consiste en narceina casi pura. La meconina no se encuentra enteramente en las aguas amoniacales que sobrenadan en la morfina, sino que se precipita algunas veces al mismo tiempo que esta: reiterando las lavaduras se la puede separar de ella.

3352. Se pueden separar estos dos cuerpos con facilidad sin interrumpir la marcha que se debe seguir para obtener la morfina. Con efecto, se trata el precipitado obtenido por el amoniaco, por medio del alcohol á 36° é hirviendo, y se ponen las disoluciones en un sitio fresco. La morfina cristaliza con cierta cantidad de narcotina. La meconina queda en el licor; se destila este hasta la mitad para separar todavía mucha morfina que se reune á la primera. Se concentra de nuevo el alcohol restante y se le abandona á una tercera y algu-

nas veces á una cuarta cristalizacion ; se obtienen unos cristales pardos que se tratan por el eter sulfúrico que disuelve á la meconina y á la narcotina ; se evapora el eter y se trata el resíduo que queda por el agua hirviendo y por el carbon animal ; el agua solo disuelve á la meconina que se le hace cristalizar y que se trata de nuevo por el eter, para hacerla pasar á un estado de pureza absoluto.

El opio no suministra en general, sino una cantidad muy pequeña de meconina : así es necesario tratar lo menos doce libras de opio para obtener una cantidad algo notable. Operando con cuidado, se puede obtener media grama (10 granos) por cada kilógrama del opio que se emplea.

El opio que parece mas á propósito para su estraccion, es el que se conoce en el comercio, con el nombre de opio de Esmirna. Este es de las variedades de opio que producen muy poca cantidad de esta sustancia.

3353. La meconina es enteramente blanca, no tiene olor; su sabor es nulo desde luego, pero muy pronto se hace acre y muy sensible; es soluble enteramente, en el agua, en el alcohol y en el eter, y cristaliza muy bien en cualquiera de estos líquidos. Cristaliza en prismas de seis caras terminados en una cúspide diedra.

Espuesta á una temperatura de 90° centígrado, entra en fusion y se convierte en un líquido incoloro, perfectamente claro. A 155° se destila sin sufrir alteracion, y por el enfriamiento se trasforma en una masa blanca que ofrece el aspecto de la grasa.

Es poco soluble en el agua á la temperatura ordinaria, pero es bastante soluble en el agua caliente; exige en efecto 265 partes de agua fria para disolverse, y solo necesita 18 partes de agua hirviendo.

El ácido sulfúrico dilatado en una cuarta parte ó en la mitad de su peso de agua, disuelve en frio á la meconina; la disolucion es clara é incolora; si se la calienta á una temperatura suave, la meconina se altera; se forman unas estrias verdosas y el líquido aparece inmediatamente un hermoso verde subido. Si entonces se vierte alcohol en el licor, adquiere un color de rosa. Espulsando el alcohol por el calor, vuelve á presentarse el color verde. Si se añade agua á la disolucion verde, se precipita inmediatamente una materia morena en forma de copos, que no se redisuelve en el ácido debilitado aun á favor de la ebullicion. Sin embargo, el licor filtrado de color de rosa, se convierte en verde por la concentracion, y precipita de nuevo por el agua.

La materia que se obtiene de esta manera, cuyo color es pardo castaña, se disuelve en el ácido sulfúrico concentrado, al cual comunica un color verde por el auxilio de un calor suave; es insoluble en el agua y por el contrario se disuelve fácilmente en el alcohol y en el eter sulfúrico, á quienes comunica un color de rosa subido.

El ácido nítrico concentrado á la temperatura ordinaria, disuelve á la meconina que se altera, y la disolucion toma un color amarillo claro. Calentando el ácido se desprende sin aparicion de gas nitroso, y se forman unos cristales amarillentos, que purificados se presentan bajo la forma de unos prismas largos de cuatro caras y de base cuadrada. Este es un producto nuevo que no se ha estudiado todavía.

El cloro descompone igualmente á la meconina fundida y la colora en rojo de sangre. El color pierde de su intensidad por el enfriamiento, y la masa se trasforma en cristales muy apretados que tienen la forma de agujas. Para apreciar exactamente la clase de alteracion que la meconina ha sufrido en

estos diversos tratamientos, serian necesarias nuevas investigaciones. M. Couerbe ha dado sobre este punto algunos detalles que suprimimos, porque sus esperimentos se han practicado sobre unas cantidades de materia demasiado pequeñas.

Segun M. Couerbe la meconina contiene $C^{18}\ H^8\ O^4$; es decir:

Carbono. . . .	60,23
Hidrógeno. . .	4,74
Oxígeno. . . .	35,03
	100,00

DELFINA.

LASSAIGNE y FENEULLE, *An. de quim. y de fis.*, tom. XII, pag. 358.
BRANDES. SCHW., tom. XXV, pág. 369.
FENEULLE, *Díar. de farm.*, tom. IX, pag. 4.
COUERBE, *An. de quím. y de fis.*, tom. LII, pag. 359.

3354. La delfina ha sido descubierta en 1819, por los Sres. Lassaígne y Feneulle en los granos de la estafinagria *(delphinum estaphisagya)*. Esta sustancia se ha obtenido al poco mas ó menos al mismo tiempo en Alemania por M. Brandes.

a. El procedimiento de los Sres. Lassaigne y Feneulle consiste en tratar á los granos quebrantados por el agua, en concentrar á los licores filtrados, en tratarlos por el acetato neutro de plomo, y despues por el subacetato.

Se separa el esceso de plomo por el hidrógeno sulfurado

y la disolucion se evapora hasta sequedad. Durante la concentracion del licor, se separa una sustancia morena, que se hace quebradiza como una resina por el enfriamiento y que se lava por medio del agua hasta que deja de colorearse este líquido.

Esta sustancia se hace hervir, en una cantidad suficiente de agua que contenga magnesia se recoge el precipitado sobre un filtro, y despues se le trata por el alcohol á 40°. Por la evaporacion espontánea del licor alcohólico se obtiene una materia blanca de un aspecto pulverulento que presenta algunos puntos cristalinos; esta es la delfina impura todavia: este procedimiento es poco productivo.

b. M. Couerbe indica otro método. Se muele la semilla para reducirla á pasta, se la trata por el alcohol á 36° hirviendo y se la somete en seguida á la destilacion.

Por este medio se obtiene un estracto de un color rojo que tira á negro, cuya naturaleza es grasa y muy acre. Se le hace hervir con el agua acidulada por el ácido sulfúrico hasta que esta ya no se colore sensiblemente, ó mejor hasta que un álcali mineral no produzca en ella ningun precipitado. Por este medio se separa toda la delfina en el estado de sulfato impuro, y se retira una gran cantidad de grasa que se abandona. Vertiendo una disolucion de potasa ó de amoniaco en el sulfato de delfina impuro se precipita esta base. Se la trata por el alcohol hirviendo y por el carbon animal. Se filtra el licor y se le evapora para obtener la delfina; en este estado no se encuentra todavia enteramente pura. Una libra de esta pasta puede producir de 55 á 60 granos de esta delfina impura.

Para purificarla es necesario disolverla en el agua acidulada por el ácido sulfúrico, se filtra la disolucion, se vierte en

ella gota á gota ácido nítrico dilatado en la mitad de su peso de agua. De esta manera se precipita una materia resinosa rosada ó negra, y el líquido haciéndose muy ácido pierde todo su color. Se añade ácido á este licor hasta que deje de formarse precipitado. Es necesario que el sulfato se halle dilatado en una cantidad bastante grande de agua, sin la cual la resina al precipitarse arrastrará á la delfina. Se deja el todo en reposo durante 24 horas y al cabo de este tiempo la materia resinoidea se pega al fondo del vaso. Se decanta el líquido y se descompone el sulfato de delfina que contiene, por medio de la potasa dilatada. El precipitado se vuelve á tratar por el alcohol á 40°, y despues de filtrada y destilada la disolucion se obtiene una materia de apariencia resinosa y ligeramente amarillenta. Se la trata por el agua destilada é hirviendo, para separar un poco de nitro que contiene. Por último, se la trata por el eter que disuelve á la delfina pura que se separa, despues por la evaporacion. El resíduo insoluble en el eter goza de una actitud bastante fuerte, este es, el estafisan de que hablaremos pronto.

c. M. Bercelius indica el método siguiente como de una egecucion facil. Se hacen distinguir los granos con el agua acidulada por el ácido sulfúrico, se precipita el licor ácido por un álcali ó por la magnesia, y se hace hervir el precipitado lavado y seco con el alcohol, que disuelve á la delfina. Para decolorarla completamente basta hacerla hervir en el estado de sal con el carbon animal, y precipitarla por el amoniaco cáustico; entonces toma la forma de una jalea; disuelta en el alcohol y separada por la evaporacion, se presenta en forma de polvo cristalino que se hace opaco por la desecacion.

3355. Cuando la delfina está pura tiene ligeramente el aspecto del ambar; es sólida, soluble en el eter, y mejor to-

davia en el alcohol; pero en el agua apenas se disuelve á ninguna temperatura. Su sabor es insoportable por su acritud, que se fija en la garganta y persiste largo tiempo: esta sustancia no cristaliza: entra en fusion á 220° centígrado; una temperatura mas fuerte la descompone y la carboniza.

Los ácidos dilatados la disuelven sin alterarla; cuando están concentrados la descomponen. El ácido sulfúrico la enrojece desde luego, y despues la carboniza. El ácido nítrico no la disuelve muy bien á la temperatura ordinaria; pero en caliente la hace perder sus propiedades y la trasforma en una resina amarga y ácida.

El cloro á la temperatura ordinaria no obra sobre ella; pero á 150° ó á 160°, la ataca vivamente, la decolora en verde despues en pardo subido, y la hace escesivamente friable. Por esta accion se forma ácido hidroclórico, y la masa que era insoluble en el alcohol, se hace soluble en parte; el eter disuelve otra parte de esta materia, y por último queda un resíduo pulverulento de un color de castaña subido.

Segun M. Couerbe la delfina pura está compuesta de:

54 at. carbono, . .	2063,82	77,00
38 at. hidrógeno. .	237,12	8,89
2 at. azoe. . . .	177,03	6,61
2 at. oxígeno: . .	200,00	7,50
	2677,97	100,00

La delfina pura disuelta en el alcohol enverdece el jarabe de violeta y hace pasar al color azul á la tintura del tornasol enrojecida por los ácidos. Forma con los ácidos unas sales

que en general son muy solubles y que poseen un sabor estremadamente amargo y acre; estas sales se han estudiado muy poco hasta quí.

3356. *Sulfatos de delfina.* Segun M. Feneulle existen dos de estos sulfatos; uno es la sal neutra y el otro una sal báxica que contiene la mitad lo menos de ácido sulfúrico.

Cuando se satura la delfina por medio del ácido sulfúrico y se evapora la sal al aire libre, se obtiene una masa trasparente, dura semejante á la goma, que se disuelve en el agua y en el alcohol con facilidad. La disolucion tiene al principio un sabor amargo y despues muy acre. La sensacion de acritud que queda en la lengua y en los labios dura muchas horas.

Nitrato de delfina. La delfina saturada por el ácido nítrico débil produce una disolucion incolora; concentrándola toma un color amarillo; cuando está seca representa con la misma tinta un aspecto cristalino.

El hidroclorato de delfina es delicuescente. El oxalato se presenta bajo la forma de hojas blancas que poseen como las otras sales un sabor muy acre.

ESTAFISAN.

3357. El estafisan es soluble á la temperatura ordinaria, su color es ligeramente amarillento; entra en fusion á los 200° centígrado. A una temperatura mas elevada se descompone, deja mucho carbon y desprende unos productos amoniacales.

El ácido nítrico bajo la influencia del calor le trasforma en una resina amarga ácida. El cloro á la temperatura ordinaria no obra sobre él; pero á 150° le altera, le hace subir de color

muy quebradizo y le priva de su sabor acre; el producto es en parte soluble en el eter y el alcohol, y en el licor no posee ya ninguna acritud.

Los ácidos dilatados le disuelven á la manera de los álcalis orgánicos; pero sin producir verdaderas combinaciones salinas. El agua disuelve algunas milésimas de este cuerpo y adquiere un sabor acre.

Segun M. Couerbe, contiene $C^{64} H^{46} Az^{2} O^{4}$, lo que le aproxima á las bases orgánicas.

VERATRINA.

PELLETIER Y CAVENTOU, *An. de quim. y de fis.* tom. XIV. pag. 69.

MEISNER, *Diar. de Schvv.* tom. XXV, pag. 377.

PELLETIER Y DUMAS, *An. de quim. y de fis.* tom. XXIV, pag. 163.

COUERBE, *An. de quim. y de fis.* tom. LII, pag. 352.

3358. La veratrina fué descubierta en 1819 por los señores Pelletier y Caventou, y casi al mismo tiempo en Alemania por M. Meisner. Esta sustancia se encuentra en el elevoro blanco (veratrum album), en la cebadilla (veratruma sabadilla), y probablemente en otras muchas plantas de este género.

Los Sres. Pelletier y Caventou, para estraer la veratrina de la cebadilla, tratan esta semilla por el eter sulfúrico que disuelve una materia grasa, á un ácido volátil cristalizable y otros diversos principios. Al resíduo le tratan por el alcohol hirviendo y obtienen unas tinturas coloreadas en par-

do subido, que se filtran, y concentran por la evaporacion hasta la consistencia del estracto.

A este estracto se le trata por el agua fria, que le disuelve todo á escepcion de una pequeña cantidad de materia grasa que se separa por filtracion. Evaporando lentamente la disolucion, y filtrándola de nuevo, se vierte sobre ella acetato neutro de plomo, que determina un abundante precipitado amarillo; el licor queda casi incoloro. Separando este del precipitado, se hace pasar á él una corriente de hidrógeno sulfurado para precipitar el plomo que se encuentra en esceso en la disolucion. Filtrando esta y evaporándola de nuevo, se la trata por la magnesia.

El precipitado magnesiano, se trata por el alcohol hirviendo. Destilando este alcohol se obtiene una materia pulverulenta, amarilla desde luego, pero que puede adquirir un color perfectamente blanco por las disoluciones en el alcohol y por las precipitaciones por el agua. Esta materia blanca es la veratrina impura todavia.

M. Couerbe ha sometido la cebadilla al tratamiento que se ha descrito, para la estraccion de la delfina. La veratrina se obtiene entonces sin dificultad, y cada libra de cebadilla suministra una dracma de veratrina impura.

3359. La veratrina obtenida por estos procedimientos se presenta bajo la forma de una resina amarilla quebradiza y fusible, que dividida parece blanca; pero dista mucho de estar pura, porque si se la disuelve, bien sea en el alcohol, bien en el agua acidulada, colora fuertemente en amarillo á las disoluciones. Para purificarla se la disuelve en el ácido sulfúrido muy débil, se dilata en agua la disolucion, y se trata el sulfato de veratrina tal cual se obtiene en este estado, por algunas gotas de ácido nítrico que determina un abundante

precipitado pegajoso y negro. Decantando el líquido y descomponiéndole por la potasa dilatada en agua, se obtiene una materia alcalina que basta lavarla en agua fria y tratarla por el alcohol á 40° é hirviendo, para aislarla de toda sal orgánica.

Sin embargo á pesar de estas operaciones no se encuentra pura todavia y contiene tres sustancias lo menos de las cuales una es susceptible de cristalizar. Para aislar estas sustancias se trata por el agua hirviendo la masa obtenida; este líquido se colora en amarillo y disuelve dos materias. Una de ellas es cristalizable, se deposita por el enfriamiento, en cristales de un olor ligeramente rosado; esta es, la *cebadilina*. El agua madre solo retiene algunas señales de esta materia; pero contiene una sustancia que se separa á medida que el agua se concentra, bajo la forma de gotas oleosas que sobrenadan en el líquido; una evaporacion completa comunica á esta materia resinosa un color rojizo, un sabor acre y el resíduo que produce ha recibido el nombre de resinogoma de cebadilla por M. Couerbe.

Despues de este tratamiento por el agua, se vuelve á tratar el estracto alcalino por el eter puro hasta que este líquido no tenga accion sobre él. Esponiendo las disoluciones al aire libre dejan una materia casi blanca, analóga á la pez, que se hace despues quebradiza calentándola ligeramente en el bacio; esta es la veratrina pura.

Por último, al resíduo insoluble en el agua y en el eter sulfúrico se le trata por el alcohol que le disuelve y deja por la evaporacion una resina particular que M. Couerbe llama veratrina.

3360. La veratrina en el estado de pureza se presenta bajo la forma de una resina casi blanca é incristalizable, sóli-

da, friable y fusible á la temperatura de 150°. Este cuerpo reacciona á la manera de los álcalis sobre la tintura del tornasol enrojecida. Se combina con los ácidos, los satura y forma con muchos de ellos unas sales que cristalizan. Es casi insoluble en el agua: el alcohol y el eter son sus mejores disolventes.

La veatrina no tiene olor; pero aproximándola á las membranas nasales provoca unos estornudos violentos; una cantidad imponderable produce este efecto en alto grado. Su sabor es de una acritud estremada, pero sin mezcla de amargura. Una dóxis muy pequeña ocasiona horrorosos vómitos irritando las membranas mucosas; algunos granos bastan para dar la muerte.

La veratrina contiene segun M. Couerbe:

68 at. carbono. . .	2598,89	71,24
43 at. hidrógeno. . .	268,32	7,52
2 at. azoe. . . .	177,03	4,85
6 at. oxígeno. . .	600,00	16,39
	3644,24	100,00

La veratrina forma con los ácidos unas sales que cristalizan con dificultad; el sulfato y el hidroclorato son los únicos que se han obtenido en este estado.

Sulfato de veratrina. Este se forma triturando esta base con un poco de agua acidulada por el ácido sulfúrico, la masa se altera, se espesa y toma un aspecto espumoso, entonces se añade un poco mas de agua y se calienta al baño maria para obtener una disolucion perfecta. Esta cristaliza por la evaporacion espontánea en agujas largas muy desenvueltas

que parecen ser unos prismas de cuatro caras. Cuando se calienta esta sal, se funde, pierde su agua de cristalizacion y se carboniza desprendiendo unos vapores blancos mezclados con ácido sulfuroso. Segun M. Couerbe se compone de un átomo de ácido, un átomo de base y cuatro átomos de agua que pierde por el calor.

Clorato de veratrina. Este no se ha podido obtener cristalizado, por la evaporacion se reduce á una capa de un aspecto gomoso y de un olor de succino.

Iodato de veratrina. Este toma por la desecacion la apariencia de una materia gomosa sin forma cristalina.

Hidroclorato de veratrina. Cuando se hace pasar una corriente de gas ácido hidroclórico sobre la veratrina y la masa se disuelve en el agua, ó bien cuando se satura este álcali con el ácido hidroclórico muy dilatado en agua, las disoluciones abandonadas á sí mismas, producen en uno y otro caso unos cristales de hidroclorato; estos no son tan duros ni tan largos como los cristales de sulfato de la misma base.

El hidroclorato de veratrina, es muy soluble en el agua y en el alcohol; se descompone facilmente por el calor; y contiene un átomo de base y 4 volúmenes de ácido.

3361. *Veratrina.* M. Couerbe distingue bajo este nombre un cuerpo moreno insoluble en el éter y en el agua, que se obtiene en la purificacion de la veratrina. Es sólido á la temperatura ordinaria y líquido á los 185° centígrado. Calentándole á una temperatura muy elevada se descompone originando unos productos azoados. Se combina con los ácidos dilatados sin saturarlos y no producen ninguna combinacion salina cristalizable. Este cuerpo contiene : $C^{56} H^{56} Az^2 O^6$.

CEBADILINA. La cebadilina ademas de la materia obtenida por M. Couerbe en la purificacion de la veratrina im-

pura se presenta bajo la forma de pequeños cristales irradiados.

Esta sustancia es blanca, de una acritud insoportable; el calor la descompone sin sublimarla; entra en fusion á los 200°. Entonces toma un aspecto resinoso y pardusco.

Elevando mas la temperatura se ennegrece y se descompone enteramente dejando un carbon considerable.

El agua caliente disuelve bastante bien la cebadilina y la deja depositar bajo la forma de cristales á medida que se enfria; pero es necesario para que la cristalizacion se manifieste que la disolucion tenga cierto grado de concentracion.

El alcohol que es su mejor disolvente disuelve muchas veces su peso de esta sustancia; pero no le deja cristalizar; el eter no disuelve ninguna cantidad.

El ácido sulfúrico concentrado la comunica un color pardo y la carboniza; dilatado convenientemente forma con la cebadilina un sulfato cristalizable. El ácido hidroclórico se conduce de la misma manera y produce un hidroclorato.

La cebadilina es alcalina, satura á una cantidad de ácido bastante grande; M. Couerbe le señala la fórmula siguiente: $C^{40} H^{26} Az^{2} O^{5} + H^{4} O^{2}$. Esta sustancia pierde su cantidad de agua en el bacio á los 180°.

3362. Resinogoma. Por último, la tercera sustancia obtenida por M. Couerbe en la purificacion de la veratrina es muy soluble en el agua; su color es rojizo; es susceptible de adquirir en el bacio cuando se la calienta ligeramente, una apariencia esponjosa, y una friabilidad perfecta; posee unos caractéres alcalinos, y satura al poco mas ó menos tanto ácido como la cebadilina; pero no cristalíza como ella en el estado salino. Los álcalis la precipitan siempre de sus combinaciones salinas y no se combínan con ella. Entra en fusion á los 165°.

El alcohol disuelve á este cuerpo, con la mayor facilidad, el eter solo disuelve una pequeña cantidad.

Los ácidos nítrico, sulfúrico, é hidroclórico, no producen nada de particular al obrar sobre esta sustancia.

Su composicion es muy notable, porque segun M. Couerbe está representada, por $C^{40} H^{28} Az^{2} O^{6}$; es decir por un àtomo de cebadilina que hubiera fijado dos átomos de agua. Seria muy útil que estos dos cuerpos se comparasen con cuidado.

Atropina.

Vauquelin, *An. de quim.*, tom. LXXII, pag. 53.
Braudes Schweigg *Diario*, tom. XXVIII, pag. 9.
Rumge, *An. de quim. y de fis.*, tom. XXVII, pag. 32.
Tilloy, *Diar. de farm.* tom. XX, pag 87,

3363. Vauquelin practicó en 1809 un análisis de la bella dona, y encontró en el jugo de esta planta cloruro de potasio; nitrato, sulfato, oxalato, y acetato de potasa, alúmina y por último un producto estractivo soluble en el alcohol y que contenia á la materia activa de la bella dona.

En 1819 hizo conocer M. Braudés la existencia de un álcali en esta planta, pero despues se puso este descubrimiento en duda. Estas dificultades, parecen leves, despues que M. Bemge ha probado que los álcalis cáusticos mas débiles destruyen á la daturina. Es necesario por la tanto evitar el empleo de estos cuerpos en su preparacion. Sobre esta observacion está fundado el procedimiento siguiente de M. Mein.

Se toman 24 partes de raices de bella dona, que provienen de las plantas que ya tienen dos ó tres años de edad; se

las reduce á polvo muy fino, y se las pone en digestion con 60 partes de alcchol á 86 centésimos. Se prolonga el contacto durante muchos dias; se esprimen fuertemente y el resíduo se trata de nuevo por una cantidad igual de alcohol. Estando reunidas y filtradas las tinturas se las añade una parte de cal apagada y se deja la mezcla abandonada á sí msma durante 24 horas. Despues de haber filtrado el licor se le añade gota á gota ácido sulfúrico dilatado hasta que, este líquido se encuentre en un ligero esceso. Por este medio se precipita sulfato de cal, y esto obliga á filtrar de nuevo al licor.

Esta disolucion se destila hasta la mitad y aun un poco mas. Se le añaden al resíduo de 6 á 8 partes de agua y se calienta hasta que todo el alcohol se haya desprendido. Se concentra el líquido con precaucion hasta que se reduzca á la tercera parte. Y cuando está frio se le añade gota á gota una disolucion concentrada de carbonato de potasa; hasta que el licor deje de formar precipitado; despues de esto se deja la mezcla en reposo durante algunas horas.

Si el licor es rico en atropina, se trasforma ordinariamente en una masa gelatinosa al cabo de algun tiempo de reposo. Se filtran ó se decantan con precaucion las aguas madres, y se las añade carbonato de potasa hasta que ya no se enturbien.

La mezcla abandonada á sí misma se trasforma bien pronto en jalea y ofreee muchas veces en su superficie ó en su masa unos puntos blancos en forma de estrellas, de atropina cristalizada. La masa gelatinosa abandona por la agitacion á las aguas madres se separa comprimiéndola entre unas hojas de papel sin cola.

La atropina impura y húmeda perderá mucho lavándola con el agua; se la seca y se la reduce á pasta con este líquido,

esta agua se separa por compresion entre dos hojas de papel y se hace secar de nuevo el residuo.

A este se le disuelve en cinco veces su peso de alcohol; se filtra la disolucion y se la añade de seis á ocho veces su volúmen de agua pura. El licor se hace lechoso por esta adiccion ó toma bien pronto este aspecto evaporando el esceso de alcohol. Al cabo de 24 horas se encuentra la atropina en cristales de un amarillo claro; despues de haberla lavado con algunas gotas de agua se la seca entre el papel sin cola.

La raiz de la bella dona suministra cerca de tres milésimas de atropina pura.

3364. Esta base es blanca, cristaliza en prismas trasparentes dotados de un brillo semejante al de la seda. Es inodora, soluble en el alcohol absoluto y en el eter sulfúrico mucho mejor en caliente que en frio. El agua á la temperatura ordinaria solo disuelve una pequeña cantidad 1/500 aproximadamente; en caliente se disuelve una porcion mayor. Esta disolucion posee una amargura muy desagradable, y convierte en azul el papel del tornasol enrojecido por un ácido. Colocando sobre el ojo esta disolucion aun cuando sea muy dilatada, dilata la pupíla lentamente y de una manera durable.

La atropina no se volatiliza á la temperatura del agua hirviendo; pero á una temperatura mas elevada, se funde y se trasforma en vapores que se condensan en una capa barnizada. Calentándola al aire, se funde, esparce unos vapores empirreumáticos, adquiere un color moreno y arde con una llama poco fuliginosa, de un color amarillo claro. El cloro la altera poco; con los ácidos forma unos compuestos definidos. El sulfato y el acetato tienen mas tendencia á cristalizar que el hidroclorato y el nitrato.

La potasa pura la precipita de sus disoluciones salinas; lo mismo se verifica con el amoniaco cáustico.

La disolucion acuosa de atropina produce un precipitado blanco y abundante con la infusion de nuez de agalla: precipita en amarillo de limon por el cloruro de oro, y en isabela por la disolucion de platino.

El modo de obrar del cloruro de oro ligeramente ácido parece característico. El precipitado de amarillo de limon, toma en efecto al cabo de algun tiempo de reposo, una estructura cristalina, y consiste probablemente en un compuesto de hidroclorato de atropina, y de cloruro de oro.

El ácido sulfúrico concentrado, y los ácidos nítrico é hidroclórico, disuelven á los cristales de atropina sin desprendimiento de gas: estas disoluciones son incoloras. Por la accion del calor el ácido sulfúrico toma un color ligeramente pardo; el ácido nítrico una tinta amarilla clara, y el ácido hidroclórico no se colora de ningun modo.

Calentando la atropina con la potasa hidratada deja desprender abundantes vapores amoniacales. La potasa, la sosa y aun la cal destruyen á esta base cuando se halla fria y en disolucion muy dilatada, y queda reemplazada por un producto soluble en los ácidos; pero incristalizable y sin accion sobre la pupila.

La atropina pierde la propiedad de cristalizar por el simple contacto con el agua y el aire á la temperatura ordinaria; los cristales ya formados desaparecen; el licor toma una tinta amarilla, y suministra un resíduo incristalizable que se disuelve en todas proporciones en el agua. La atropina alterada de esta manera contrae un olor narcótico y nauseabundo. Por lo demás, la alteracion es poco considerable; el álcali es tan venenoso como antes. Y si se le combina con un ácido y se

trata la disolucion por el carbon animal, los álcalis precipitan la atropina sólida y cristalizable.

Segun M. Liebig la atropina está compuesta de:

136 at. carbono. . .	5203,36	77,2
46 at. hidrógeno. .	287,50	4,1
2 at. azoe. . . .	177,02	2,6
12 at. exígeno. . .	1200,00	16,1
	6867,88	100,00

Hiosciamina.

Blandes, *Schweigg J.* tom. XXVIII, pag. 91.
Doebereiner, *Iden.* tom. XXVIII, pag. 105.
Lindbergson, *Scher. An.* tom. VIII, pag. 60.
Geiger Hesse, *Diar. de farm.* tom. XX, pag. 92.

3365. La hiosciamina ha sido reconocida por Blandes en el beleño *hiociamus niger*, su estraccion es dificil á causa de la pronta alteracion que esperimenta bajo la influencia del agua y de los álcalis libres. Esta sustancia se hace soluble en el agua en todas proporciones.

Para obtenerla se tratan los granos de beleño por el alcohol con adicion de ácido ó sin ella. Se hacen evaporar los licores, se los trata por la cal y el precipitado obtenido de esta manera se trata por el ácido sulfúrico: se concentra el licor que contiene al sulfato de hiosciamina, y se le añade un esceso de carbonato de sosa pulverizado. Por este medio se precipita la hiosciamina y se la priva con prontitud de la disolucion alcalina; sometiéndola á la prensa y disolviéndola en e

alcohol absoluto. Al líquido filtrado se le trata por la cal y por el carbon animal. Se retira la mayor parte del alcohol por medio de un calor suave añadiéndole un poco de agua. Si la hosciamina no está todavia incolora, es necesario combinarla de nuevo con un ácido y tratarla por el carbon y la cal. El producto que se obtiene es muy debil.

La hioscimina muy pura cristaliza lentamente en agujas incoloras, trasparentes de un brillo semejante al de la seda, que se hallan agrupadas ó dispuestas en forma de estrellas. Estos cristales son inodoros, poco solubles en el agua, pero mas solubles sin embargo que los de atropina. El sabor de la hioscimina es acre, desagradable y semejante al del tabaco; es al mismo tiempo muy venenoso. La menor cantidad colocada sobre el ojo determina una dilatacion á la pupila que dura mucho tiempo.

En el estado húmedo, es alcalina; destilándola con precaucion se volatiliza, y entonces parece que solo sufre una ligera alteracion. Sin embargo, se descompone una parte en esta operacion, y se desprenden unos vapores amoniacales. Cuando se la calienta con el agua, se volatiliza igualmente una pequeña porcion; el líquido destilado es ligeramente alcalino y dilata la pupila; pero la mayor parte no se volatiliza.

Calentándole con los álcalis fijos hidratados, se descompone completamente con desprendimiento de amoniaco. La disolucion acuosa de hiosciamina mezclada con la tintura de iodo, toma el color del kermes. Este líquido produce un precipitado blanco y abundante con la tintura de nuez de agalla, blanco amarillento con la disolucion de oro y ninguno con la de platino.

Las sales de hioscimina son neutras; cristalizan y son tan venenosas como la hiosciamina pura; su disolucion acuosa se

conduce con los reactivos indicados como la del mismo álcali. La hiosciacimina es muy soluble en el alcohol así como en el eter.

DATURINA.

BRANDES, *Diar. de farm.* tom. VI, pags. 47 y 250.
LINDBERGSON, *Scher. An.* tom. VIII, pag. 147.
GEIGER Y HERSSE, *Diar. de farm.* tom. XX, pag. 94.
SINES, *Diar. de farm.* tom. XX, pag. 101.

3366. La daturina ha sido reconocida por Brandes reconociendo los granos del *datura estramonium.*

Los Sres Geiger y Hesse, han estraido esta base por un procedimiento semejante al que se ha indicado para la hioscianina. La aplicacion de este procedimiento es aun mas facil, porque la daturina tiene mas tendencia á tomar la forma sólida.

M. Sines toma una libra de polvo fino de simiente de estramonium y la hace hervir durante una hora en poco mas de cinco cuartillos de alcohol debilitado. Se filtra este licor cuando todavia está caliente, se le añade 4 dracmas de magnesia, y se agita la mezcla de tiempo en tiempo durante 24 horas. Recogiendo el precipitado se le hace hervir durante algunos minutos con 12 onzas de alcohol; en seguida se filtra, se le trata por el carbon animal, y se obtiene un nuevo licor trasparente y casi sin color. Reduciéndole á la mitad y abandonándole hasta el dia siguiente, deja depositar unos glóbulos de aceite y unos cristales de daturina incoloros. Continuando la evaporacion espontáneamente se depositan los nuevos cristales de daturina mezclados con el aceite y una materia resinosa. Volviendo á tratar la daturina impura por el

agua acidulada y por el carbon animal, precipitando la disolucion por la magnesia, y tratando el precipitado por el alcohol se obtiene una base pura.

La daturína cristaliza en prismas cuadrangulares, incoloros, brillantes y agrupados. Esta sustancia es inodora; su sabor es desde luego ligeramente amargo, despues se vuelve muy acre, y semejante al del tabaco: esta sustancia es muy venenosa. Una octava parte de grano basta para matar un gorrion en el espacio de tres horas; tocando al ojo con esta sustancia, determina una dilatacion fuerte y persistente en la pupila que puede durar ocho dias y aun mas.

La daturina disuelta en el agua ofrece una reaccion alcalina muy nacarada. Cuando se la calienta con precaucion se volatiliza en parte sin alterarse, bajo la forma de nubes blancas; pero una parte se destruye produciendo amoniaco. Calentándola con el agua no se volatiliza. Cuando se la somete á la accion de los álcalis fijos hidratados en caliente se descompone produciendo vapores amoniacales.

Es poco soluble en el agua; exige cerca de 280 partes de agua á la temperatura ordinaria para su disolucion y 76 de agua hirviendo : la disolucion se enturbia por el enfriamiento sin que la daturina cristalice. Sin embargo; no se altera tan fácilmente por su contacto con el agua, como la atropina y hiosciamina. Evaporando rápidamente su disolucion acuosa, se obtienen desde luego en cristales; pero si se humedece la masa amorfa, ó bien si se procede por la evaporacion espontánea, se producen nuevos cristales.

La disolucion acuosa de daturina, se conduce con los reactivos como la de hiosciamina. Esta base es tambien muy soluble en el alcohol sobre todo en caliente, pero se disuelve muy poco en el eter.

Las sales de daturina producen unos cristales muy hermosos; son en general inalterables por la accion del aire y al mismo tiempo insolubles, su accion es muy venenosa, su disolucion acuosa, se conduce con los reactivos como la de la daturina pura. Las bases minerales solubles precipitan la daturina bajo la forma de copos blancos, cuando el licor no está demasiado dilatado.

La atropina, la hiosciamina y la daturina difieren tan poco que un estudio profundo de estas bases podria conducir bien á reunirlas. Merecen estas bases la atencion de los químicos por la facil alteracion que esperimentan de parte de los álcalis hidratados, cuyo fenómeno aproximándolas á los ámidos esparce muchas luces para algun importante descubrimiento sobre la naturaleza íntima de los álcalis orgánicos.

Solamina.

Desfoses, *Diar. de farm.*, tom. VI, pag. 374; y tom. I, pag. 414.

Payer y Chevalier, *Diario de quím. med.*, tom. I, página 517.

Otto, *Diar. de farm.*, tom. XX, pag. 96.

3367. La solamina ha sido descubierta por M. Desfosses en las bayas de la morela y en las de la patata; tambien se encuentra en las de muchas especies de solanáceas y en particular en las de la dulcamara.

Para obtener la solamina, es necesario estraer el jugo de las bayas moras y añadirle amoniaco; la solamina se precipita en polvo agrisado, se la redisuelve por el alcohol hirviendo, al cual se añade un poco de carbon animal; se la filtra y se la evapora. La salomina pura se deposita.

M. Otto la estrae de los gérmenes de la patata; se los trata por un agua activada por el ácido sulfúrico; se precipitan los ácidos sulfúrico fosfórico y la materia estractiva por el acetato de plomo. Se añade en seguida al licor casi decolorado un ligero esceso de lechada de cal, y esta determina un depósito que se recoge y se le hace hervir con el alcohol á 80 centésimos de densidad. Por la evaporacion de este se obtiene á la solamina impura y se la purifica disolviéndola muchas veces en el alcohol.

Esta sustancia es blanca, pulverulenta y nacarada; no tiene accion sobre el papel de cúrcuma; sin embargo, convierte en azul al papel del tornasol enrojecido por los ácidos. Si se la trata por la potasa cáustica, produce pocos vapores amoniacales; pero por la destilacion seca del hidroclorato de solamina, se obtiene un líquido oleoso que tratado por el hidrato de cal produce gas amoniaco en cantidad muy notable.

Esta sustancia se disuelve fácilmente en los ácidos, y se precipita de sus disoluciones por unas bases mas enérgicas. La mayor parte de las sales de solamina dejan por la evaporacion una masa semejante á la goma; el sulfato solo se eflorece en forma de coliflores.

Su accion sobre la economía animal, la coloca entre los venenos narcóticos acres. Dos ó tres granos de sulfato de solamina hacen perecer á un conejo en muy pocas horas. La solamina paraliza las membranas posteriores de estos animales; basta alimentar los ganados caseros con las lavaduras que provienen de las patatas germinadas, para producir esta clase deparalísis.

La solamina ha sido analizada por M. Blanchet; para esto estaba privada de su agua de cristalizacion que componia al poco mas ó menos su décima parte; esta sustancia contiene:

Carbono.	62,0
Hidrógeno.	8,9
Azoe.	1,6
Oxígeno.	27,5
	100,0

Lo que conduce á la fórmula $C^{168} H^{136} Az^{20} O^{28}$, que se adoptará difícilmente, á menos que no se haga constar la realidad por una verificacion detenida.

Emetina.

3368. M. Pelletier ha estraido esta base de la hipecacuana tratando esta raiz pulverizada por el eter y despues por el alcohol hirviendo. El eter separa una materia grasa, y el alcohol disuelve al principio activo. Se evapora este último líquido, se separa una materia grasa que abandona, y se le trata por la magnesia que precipita á la emetina impura. El depósito lavado con agua fria, tratado de nuevo por el alcohol hirviendo, abandona á la emetina que se encuentra despues por la evaporacion. Se la disuelve en el agua acidulada, se trata el licor por el carbon animal y se precipita la emetina de nuevo.

Las aguas de lavadura retienen siempre cierta cantidad que se puede recoger despues por operaciones convenientes.

M. Bercelius trata directamente la hipecacuana por el agua activada por el ácido sulfúrico; en seguida se precipita la emetina por la magnesia.

Esta base es de un color anteado; se colora por el aire, y

no se la ha podido obtener bajo la forma cristalina. Posee una reaccion alcalina y un sabor amargo. Funde hácia los 50º centígrado; es insoluble en el eter y se disuelve en el alcohol. El agua fria solo disuelve algunas señales de esta base; pero el agua hirviendo se carga de cierta cantidad.

La emetina uniéndose á los ácidos forma unas sales que no son jamás neutras y que no se las ha podido hacer cristalizar completamente. Estas se trasforman en masas gomosas. La mayor parte de ellas son solubles; sin embargo, el ácido agálico y el tannino forman unos precipitados blancos en las disoluciones de emetina.

Esta base y sus sales dobles gozan en alto grado la facultad de escitar el vómito. Una décima parte de grano basta algunas veces para producir este efecto. Es probable que la emetina pura no esté conocida, y que tratada esta base por los mismos procedimientos con que M. Couerbe ha llegado á desprender á la beratrina y á la delfina, presentará unas propiedades mas claras. Todo conduce á creer que contiene muchos productos en el estado en que la conocemos.

Nicotina.

Vauquelin, *An. de quím.*, tom. LXXI, pag. 137.
Possel y Rinmann, *Mag. farm.*, tom. XXIV, pag. 139.
Unverdoben, *An. Poggend.* tom. VIII, pag. 399.

3369. Vauquelin habia ensayado en 1809 un análisis de un tabaco fresco, que reconoció en él la existencia de un producto oleoso, acre y odorífico, al cual atribuia las principales propiedades del tabaco. Este aceite era alcalino, y no

se desprendia por la destilacion sino cuando se añadia un álcali al producto que se hallaba sometido.

Los Sres. Possel y Rimuann han reproducido estos esperimentos y han examinado las hojas de las *nicotiana tabacum rústica, macrophylla y glutinoso*, y los han suministrado una base nueva muy interesante; esta es la *nicotina*. Ademas de este nuevo producto contiene el tabaco á la inconcianina, materia análoga al alcanfor ó á los aceites volátiles cristalizables. El tabaco contiene una milésima parte de nicotina. Se conocen muchos procedimientos para estraer esta sustancia

a. Se hace hervir el tabaco seco con el agua acidulada por el acido sulfúrico y se evapora la decocion. El resíduo tratado por el alcohol le cede el sulfato de nicotina. Se concentra el nuevo licor, se le añade cal apagada y se procede á una destilacion moderada; esta suministra agua cargada de amoniaco y nicotina.

Agitando este licor, con el eter se apodera de la nicotina. Vertiendo el resíduo acuoso en la retorta y sometiéndole á una nueva destilacion con la mezcla calcárea se carga de una nueva cantidad de nicotina que abandona tambien al eter.

Cuando el eter está suficientemente cargado, se le deseca agitándole con el cloruro de calcio: se le decanta y se le destila. La nicotina queda en la retorta.

b. Cuando se tratan las hojas frescas se estrae su jugo; se le clarifica, y se le concentra. Añadiéndole cal apagada, destilándole con precaucion, y despues volviendo á tratar las aguas destiladas por el eter se obtiene á la nicotina.

c. Tratado el grano de tabaco por el primero de estos procedimientos, suministra el mismo producto.

Se pueden separar la nicotina y el amoniaco saturándolos

por el ácido sulfúrico, evaporándolos hasta sequedad y volviéndolos á tratar por el alcohol absoluto que disuelve al sulfato de nicotina sin tocar al sulfato de amoniaco. En seguida se descompone el sulfato de nicotina por la barita que deja á la nicotina en libertad. Esta se encuentra por la evaporacion del licor.

3370. La nicotina obtenida por la simple evaporacion de los licores etéreos ó alcohólicos que la contienen ofrece el aspecto y la consistencia de la miel; pero calentándola en el baño de aceite á 146° se destila con lentitud, y posee las propiedades siguientes.

Es líquida, trasparente, incolora, de un olor acre, picante y desagradable que recuerda el del tabaco; su sabor es acre y abrasador. A los 6° bajo cero permanece todavia líquida. Esta sustancia es sumamente alcalina. A los 100° emite unos vapores blancos alcalinos, á los 240° se descompone con ebullicion, adquiere un color pardo y pierde su acritud. Espuesta al aire se pone parda y se altera. Se inflama con mucha dificultad; pero por medio de una mecha se la puede quemar como á un aceite graso.

El agua la disuelve en todas proporciones. El eter la roba mucha cantidad al agua. El aceite de trementina disuelve poca cantidad y el aceite de almendras la disuelve enteramente.

El iodo colora á esta sustancia en amarillo, y despues en rojo de kermes. El ácido nítrico concentrado la descompone.

Es muy venenosa.

Esta base forma unas sales, que poseen un sabor de tabaco abrasador y acre. Son incoloras, solubles en el alcohol y en el agua, é insolubles en el eter. El sulfato es incristalizable; el fosfato se asemeja á la colesterina; el oxalato y el tartrato cristalizan. El acetato produce un jarabe sin apariencia

de cristales. El acetato forma con el sulblimado corrosivo una sal doble, blanca, y coposa. Con el cloruro de platino produce un precipitado amarillo y granugiento que se disuelve en el agua hirviendo.

La nicotina como se advierte ha sido poco estudiada. Es muy difícil no tener alguna sospecha sobre la presencia del amoniaco libre en los productos que se han estudiado como nicotina pura.

Otro tanto diré de la ciconina, materia análoga á la nicotina, que se ha estraido de la cicuta, por unos procedimientos semejantes, lo cual dispensa el entrar aquí en sus detalles que hallarán lugar en otra parte, si se confirma su existencia.

FIN DEL TOMO VI.



de las materias que contiene este tomo.



CAPITULO PRIMERO.

CAPITULO II.

CAPITULO III.

CAPITULO IV.

CAPITULO V.

CAPITULO VI.

CAPITULO VII.

CAPITULO VIII.

CAPITULO IX.

CAPITULO X.

CAPITULO XI.

CAPITULO XII.

CAPITULO XIII.

CAPITULO XIV.

CAPITULO XV.

CAPITULO XVI.

CAPITULO XVII.

CAPITULO XVIII.

CAPITULO XIX.

FE DE ERRATAS.

Páginas.	Líneas.	Dice.	Léase.
8	18	terminar	determinar
9	19	color rojo	calor rojo
21	6	sorvido	absorvido
31	28	pobeta	probeta
45	19	de que esta	y que esta
48	16	ácido de plata	óxido de plata
86	8	har que se le llega	hasta que se llegue
103	9	ó xodio	ó sodio
105	22	urca	urea
108	13	sesguibásico	sesquibásico
109	23	sesguibásicas	sesquibásicas
135	31	mido	ruido
id.	14	ácido exálico	ácido oxálico
147	17	por esceso	por un esceso
154	8	á 200º de	á 200 granos) de
155	22	2240	224º
170	18	oxigerantes	oxigenantes
172	12	he hallado	se ha encontrado
175	31	acetato de polvo	acetato de plomo
188	27	estríctica	estíctica
462	10	insertos	insectos

